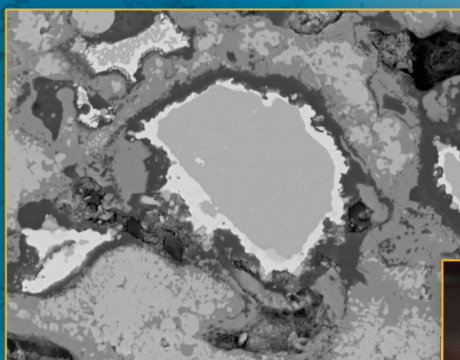


Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten

Denise Silke Koch



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 355
ISBN 978-3-95806-201-6

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten

Denise Silke Koch

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 355

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-201-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 355

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-201-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von selbstheilenden Wärmedämmschichten mittels atmosphärischen Plasmaspritzens für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen mit Temperaturwechselbeanspruchung. So kommt es zum Beispiel während des Betriebs einer Gasturbine in der Wärmedämmschicht, die zum Schutz vor hohen Temperaturen auf die Turbinenschaufeln aufgebracht wird, zu Spannungen, die zu Rissen in der Schicht führen. Nach einer gewissen Zeit wachsen diese Risse so weit, dass es zu einem Abplatzen der Schicht kommt. Dadurch ist der Schutz der Turbinenschaufel nicht mehr gewährleistet. Durch die Integration eines selbstheilenden Prozesses könnten die Wartungsintervalle der Gasturbinen erhöht und Kosten reduziert werden. Der grundlegende Ansatz für die Entwicklung einer selbstheilenden Beschichtung bestand in der Integration von MoSi_2 als selbstheilende Partikel, da durch die Oxidation von MoSi_2 SiO_2 gebildet wird. SiO_2 infiltriert die Risse, wodurch diese verschlossen werden. Somit kann ein Abplatzen der Schicht verhindert werden. Die Arbeiten wurden innerhalb eines von der Europäischen Union geförderten Projektes namens SAMBA (self-healing thermal barrier coatings) durchgeführt.

Im ersten Schritt wurde die Herstellung einer Schicht mit integrierten MoSi_2 -Partikeln untersucht, wobei Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid als Schichtmaterial gewählt wurde, da es das in der Industrie standardmäßig verwendete Material darstellt. Durch eine Zersetzung des MoSi_2 während des Spritzens bei Beschichtungsbedingungen, die für die Abscheidung von YSZ notwendig sind, war die direkte Verwendung eines Pulvergemischs der beiden Materialien zur Schichtherstellung nicht möglich. Erst durch die Injektion des MoSi_2 in einem Abstand vom Brennerausgang konnte MoSi_2 unter den für YSZ notwendigen Beschichtungsparametern ohne eine Zersetzung verarbeitet werden. Diese Mischschicht aus YSZ und reinem MoSi_2 ist als selbstheilende Schicht nicht geeignet, da die Oxidation des MoSi_2 nicht kontrolliert abläuft und durch die Volumenexpansion des entstehenden SiO_2 Spannungen induziert werden, die zum Versagen führen.

Im zweiten Schritt wurde die Ummantelung von MoSi_2 mit Al_2O_3 untersucht, welche einen Schutz vor einer verfrühten Oxidation des MoSi_2 gewährleisten soll. Da durch den Spritzprozess die MoSi_2 -Partikel bei der Schichtherstellung deformiert werden, ist eine Ummantelung mit Al erst in der entstandenen Schicht möglich. Dazu wurden YSZ-Schichten, in die mit Al dotiertes MoSi_2 integriert wurde, wärmebehandelt. Mehrere Arten der Wärmebehandlung und die Zyklierung von wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten Schichten wurden untersucht. Durch diese Untersuchungen konnten verschiedene Bedingungen detektiert werden, die erfüllt sein müssen, um die Selbstheilung einer Schicht zu ermöglichen. Schichten, die mit Beschichtungsparametern hergestellt wurden, bei denen diese Bedingungen erfüllt sind, zeigten eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer im Vergleich zu den standardmäßig verwendeten YSZ-Schichten. Eine genauere Untersuchung und Beurteilung dieser Schichten wird innerhalb des SAMBA-Projektes weiter durchgeführt und wird zeigen, ob die Produktion einer selbstheilenden Schicht entsprechend der vorliegenden Arbeit erfolgreich realisierbar ist.

Abstract

The presented work is dealing with the manufacturing of self-healing thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying that are applicable in high temperature processes with thermal loading. The turbine blades of gas turbines for example, experience thermal stresses that are induced into the thermal barrier coatings and can cause crack development. After a certain time these cracks grow and lead to a spallation of the coating. By this, the turbine blade would not be protected any more. With the integration of a self-healing process, the time between maintenances can be extended to save operational costs. The basic idea to realize such self-healing coatings is the integration of MoSi_2 as self-healing particles. The oxidation of MoSi_2 leads to the formation of SiO_2 that can infiltrate cracks and seals them. This can prevent the spallation of the coating. The presented work was performed within a project named SAMBA (self-healing thermal barrier coatings) that was funded by the European Union.

The first step in the production of a self-healing thermal barrier coating was the integration of MoSi_2 particles into a coating. Yttria stabilized zirconia (YSZ) was used as coating matrix since this is the state of the art material. Due to a decomposition of the MoSi_2 when spraying it at conditions that are needed to produce coatings made out of YSZ, the manufacturing of a homogeneous mixed coating of YSZ and MoSi_2 from a powder mixture of both materials was not possible. This problem was solved by using a second injection point located at a distance from the plasma-torch-exit. Nevertheless the coatings made out of YSZ and pure MoSi_2 were not suitable to work as a self-healing thermal barrier coating due to the fact that the oxidation of MoSi_2 was not controlled. The volume expansion caused by the formation of SiO_2 induces stresses into the coating that lead to a failure and the spallation of the coating.

The second step in the development was to encapsulate the MoSi_2 particles with Al_2O_3 , as this encapsulation was supposed to work as a protection against a premature oxidation of the MoSi_2 . As the spraying process leads to a deformation of the particles during deposition on the substrate, a pre-encapsulation of the powder would be destroyed. Because of this, the encapsulation has to be formed in-situ within the coating. Several coatings were produced using Al doped MoSi_2 to integrate it into the YSZ coatings. These coatings were heat treated and by this several requirements were determined that need to be fulfilled in order to enable the self-healing process. Coatings that have been produced using spraying parameters, that enable the fulfillment of these requirements, and these coatings resulted in an improvement of the lifetime of the coatings compared to standard YSZ coatings. Within the SAMBA project further analysis and investigations will be performed to be able to judge on the self-healing abilities of coatings produced by the procedures described in this work.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Plasmaspritzen	3
2.1.1	Atmosphärisches Plasmaspritzen	3
2.1.2	Vakuumpasmaspritzen	9
2.2	Wärmedämmschichtsysteme	10
2.2.1	Herstellung	12
2.2.2	YSZ als Wärmedämmschichtmaterial	13
2.2.3	Versagensmechanismus	15
2.3	Selbsteheilende Schichten	18
2.4	MoSi ₂ als Hochtemperatur-Werkstoff	21
2.4.1	Phasenzusammensetzungen des Werkstoffsystems Mo-Si	21
2.4.2	Plasmaspritzen von MoSi ₂	23
2.4.3	Integration von Al und B in MoSi ₂	24
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Atmosphärisches Plasmaspritzen	25
3.2	Verwendete MoSi ₂ -Pulver	27
3.2.1	MoSi ₂ -Pulver	28
3.2.2	MoSi ₂ -Pulver mit 2 % Al und 2 % B	29
3.2.3	MoSi ₂ -Pulver mit 6 % Al und 2 % B	29
3.2.4	MoSi ₂ -Pulver mit 12 % Al und 2 % B	30
3.3	Partikeldiagnostik mittels DPV-200 Diagnostik-System	31
3.4	Materialographische Präparation	33
3.5	Schichtcharakterisierung	33
3.5.1	Physikalische Untersuchungen	33
3.5.2	Mikroskopische Untersuchungen	36
3.6	Thermozyklierung	41
3.7	Design of Experiments	42
4	Herstellung eines Vergleichssystems	45
4.1	Schichtherstellung	45
4.2	Thermozyklierung	45
4.3	Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung	48
4.4	Zusammenfassung	53
5	Untersuchungen zur Herstellung selbstheilender Schichten	55
5.1	Schichtherstellung aus YSZ-MoSi ₂ Mischpulvern	55
5.1.1	Schichtherstellung	55
5.1.2	Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung	56
5.1.3	Zusammenfassung	58
5.2	Optimierung von Spritzparametern für MoSi ₂ -Pulver	58
5.2.1	Injektion von MoSi ₂ am Brennerausgang	59
5.2.2	Schichtherstellung über MoSi ₂ -Injektion mit Abstand zum Brennerausgang	63
5.2.3	Partikeldiagnostik bei Injektion von MoSi ₂ über den Doppelinjektor	68
5.2.4	Zusammenfassung	71

5.3	Herstellung von YSZ-MoSi ₂ -Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von reinem MoSi ₂	72
5.3.1	Schichtherstellung	73
5.3.2	Thermozyklisierung	73
5.3.3	Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung	74
5.3.4	Zusammenfassung	77
5.4	Herstellung von YSZ-MoSi ₂ -Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von MoSi ₂ mit 6 % Al	79
5.4.1	Design of Experiment zur Parameteroptimierung	79
5.4.2	Einfluss der Partikelgröße	84
5.4.3	Wärmebehandlung und Zyklisierung	87
5.4.4	Zusammenfassung	98
5.5	Herstellung von YSZ-MoSi ₂ -Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von MoSi ₂ mit 12 % Al	99
5.5.1	Nutzung von einfach-windgesichtetem Pulver	100
5.5.2	Erste Ergebnisse zur Optimierung von Schichten mit dreifach-windgesichtetem Pulver	103
5.5.3	Zusammenfassung	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
7	Literaturverzeichnis	113

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

AE	Augerelektronen
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
DoE	Design of Experiment
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
f	flüssig
FG	Fördergas
g	gasförmig
HVS	Haftvermittlerschicht
I	Stromstärke
ID	Injektionsdistanz
k	kubisch
KL	Kathodolumineszenz
m	monoklin
PE	Primärelektronen
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	fest (engl.: solid)
SD	Spritzdistanz
SE	Sekundärelektronen
slpm	Standardliter pro Minute
T	tetragonal
TGO	thermisch gewachsene Oxidschicht
VPS	Vakuumplasmaspritzen
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid

a_p	Beschleunigung eines Partikels	$[m \cdot s^{-2}]$
$a_{u,p}$	Beschleunigung eines Partikels entlang des Plasmagasstroms	$[m \cdot s^{-2}]$
$a_{v,p}$	Beschleunigung eines Partikels radial zum Plasmagasstrom	$[m \cdot s^{-2}]$
A_p	Querschnittsfläche eines Partikels	$[m^2]$
Bi	Biot-Zahl	$[-]$
c	Lichtgeschwindigkeit	$[m \cdot s^{-1}]$
$c_{p,s}$	Spezifische Wärmekapazität eines Partikels	$[J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$
C_D	Widerstandsbeiwert	$[-]$
df_X	Freiheitsgrad des Parameters X	$[-]$
df_{XY}	Freiheitsgrad des Produktes der Parameters X und Y	$[-]$
d_K	Schichtdicke der Keramik	$[m]$
d_{KG}	Distanz der Atomlagen im Kristallgitter	$[m]$
d_p	Durchmesser eines Partikels	$[m]$
d_Q	Durchmesser der mit Quecksilber gefüllten Pore	$[m]$
d_s	Schichtdicke des Substrats	$[m]$
$\Delta s_{Lichtschranke}$	Distanz zwischen zwei Lichtschranken	$[m]$

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

E	Elastizitätsmodul	[Pa]
$E(\lambda)$	Strahlungsenergie bei einer spezifischen Wellenlänge	[J]
F_G	Gravitationskraft	[N]
$F_{v,G}$	Gravitationskraft radial zum Plasmagasstrom	[N]
F_R	Kraft des Reibungswiderstandes	[N]
$F_{u,R}$	Kraft des Reibungswiderstandes entlang des Plasmagasstroms	[N]
$F_{v,R}$	Kraft des Reibungswiderstandes radial zum Plasmagasstrom	[N]
F_T	Trägheitskraft	[N]
$F_{u,T}$	Trägheitskraft entlang des Plasmagasstroms	[N]
$F_{v,T}$	Trägheitskraft radial zum Plasmagasstrom	[N]
g	Erdbeschleunigung	[m·s ⁻²]
h_{Planck}	Planck-Konstante	[J·s]
h	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Partikel und Plasmagas	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
h_1	Wärmeübergangskoeffizient vom Heißgas zur Keramik	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
h_2	Wärmeübergangskoeffizient vom Substrat zur Kühlung	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
i, j, k	Niveaus eines DoEs	[-]
I, J, K	Anzahl der Niveaus eines Parameters im DoE	[-]
k_B	Boltzmann-Konstante	[J·K ⁻¹]
L	Länge	[m]
L_0	Ausgangslänge	[m]
m_p	Masse eines Partikels	[kg]
MS_X	Mittlerer quadratischer Effekt eines Parameters X	[-]
MS_{XY}	Mittlerer quadratischer Effekt des Produktes der Parameters X und Y	[-]
n	Ganzzahliges Vielfaches	[-]
n_i	Anzahl der Messwerte bei Niveau i	[-]
n_{ij}	Anzahl der Messwerte bei Niveau i und Niveau j	[-]
Nu	Nusselt-Zahl	[-]
p	Druck	[MPa]
Pr	Prandtl-Zahl	[-]
\dot{Q}	Wärmefluss	[W]
$\dot{Q}_{konv.}$	Wärmefluss zwischen Partikel und Plasmagas	[W]
$\dot{Q}_{rad.}$	Wärmefluss vom Partikel zur Umgebung	[W]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
SS_X	Quadratischer Effekt eines Parameters X	[-]
SS_{XY}	Quadratischer Effekt des Produktes aus Parameter X und Y	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
T_{Abgas}	Temperatur des Abgas-Gas-Gemisches bei Turbinenausstritt	[K]
T_G	Temperatur des Plasmagases	[K]
$T_{Heißgas}$	Temperatur des Abgas-Gas-Gemisches bei Turbineneintritt	[K]
$T_{Heißgas}^0$	Temperatur des Abgas-Gas-Gemisches ohne Verwendung einer WDS	[K]
$T_{Kühlung}$	Temperatur der Turbinenkühlung	[K]
T_P	Temperatur eines Partikels	[K]
$T_{P,S}$	Temperatur der Partikeloberfläche	[K]

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

T_S	Mittlere Temperatur des Substrats	[K]
$T_{S,max}$	Maximale Temperatur des Substrats	[K]
$T_{Umgebung}$	Umgebungstemperatur	[K]
$T_{Verdichter}$	Gastemperatur am Verdichterausgang	[K]
u_G	Geschwindigkeit des Plasmagases entlang des Plasmagasstroms	[m·s ⁻¹]
u_P	Geschwindigkeit eines Partikels entlang des Plasmagasstroms	[m·s ⁻¹]
u_R	relative Geschwindigkeit zwischen Partikel und Plasma	[m·s ⁻¹]
v_G	Geschwindigkeit des Plasmagases radial zum Plasmagasstrom	[m·s ⁻¹]
v_P	Geschwindigkeit eines Partikels radial zum Plasmagasstrom	[m·s ⁻¹]
V_P	Volumen einer Partikels	[m ³]
$V_{spez.}$	Spezifisches Porenvolumen	[m ³ ·kg ⁻¹]
\bar{y}_i	Mittelwert der Messwerte des Niveaus i	[in Abhängigkeit]
\bar{y}_{ij}	Mittelwert der Messwerte des Niveaus i und j	[in Abhängigkeit]
\bar{y}_j	Mittelwert der Messwerte des Niveaus j	[in Abhängigkeit]
\bar{y}	Mittelwert aller Messwerte im DoE	[in Abhängigkeit]
α	Ausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
α_1	Wärmeübergangskoeffizient vom Heißgas zur Keramik	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
α_2	Wärmeübergangskoeffizient vom Substrat zur Kühlung	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
γ_{Hg}	Oberflächenspannung von Quecksilber	[N·m ⁻¹]
$\varepsilon(\lambda)$	Emissionsgrad bei einer Wellenlänge	[-]
ε^α	Thermische Dehnung	[-]
ϵ_P	Emissivität eines Partikels	[-]
θ	Einfallswinkel	[°]
θ_{HG}	Benetzungswinkel	[°]
η_J	Joule-Wirkungsgrad einer Turbine	[-]
λ	Wellenlänge	[m]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_G	Wärmeleitfähigkeit des Plasmagases	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_K	Wärmeleitfähigkeit der Keramik	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_P	Wärmeleitfähigkeit eines Partikels	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
λ_S	Wärmeleitfähigkeit des Substrats	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
ν	Querkontraktionszahl	[-]
π	Kreiszahl	[-]
ρ_0	Theoretische Materialdichte	[kg·m ⁻³]
ρ_G	Dichte des Plasmagases	[kg·m ⁻³]
ρ_P	Dichte eines Partikels	[kg·m ⁻³]
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante	[W·m ⁻² ·K ⁻⁴]
σ	Thermische Spannung	[MPa]
Φ	Offene Porosität einer Schicht	[%]

1 Einleitung und Problemstellung

In Kraftwerksturbinen ist der Wirkungsgrad unter anderem abhängig von der Gaseintrittstemperatur. Deswegen werden seit Jahrzehnten Verbesserungen und neue Materialien gesucht, um die Turbinenschaufeln temperaturbeständiger zu machen oder sie vor den hohen Temperaturen zu schützen. Eine Möglichkeit der Verbesserung ist die Untersuchung des Turbinenmaterials selbst. Dabei können zum Beispiel durch eine Verringerung der Korngrenzen im Material Schwachstellen eliminiert werden. Gerichtet erstarrte Legierungen enthalten zwar Korngrenzen, jedoch senkrecht zur Belastungsrichtung, weshalb sie die in der Turbine herrschenden Belastungen besser aushalten. Eine weitere Verbesserung stellen Einkristall-Legierungen, wie zum Beispiel Nickelbasis-Legierungen dar. Diese sind mit erhöhten Kosten verbunden, weshalb sie nicht in der gesamten Turbine verwendet werden. Einen Schutz vor hohen Gaseintrittstemperaturen stellt die Wärmedämmschicht (WDS) dar. Zusätzlich werden die Turbinenschaufeln von innen mit Luft gekühlt, wodurch ein Temperaturgradient erzeugt wird. Dadurch kann die Brennkammeraustrittstemperaturen, bzw. die Gaseintrittstemperatur in die Turbine erheblich gesteigert werden. Abbildung 1.1 zeigt die zeitliche Entwicklung der Verbesserungen einer Turbine in Abhängigkeit von den verwendeten Materialien und der Gaseintrittstemperatur. [1-5]

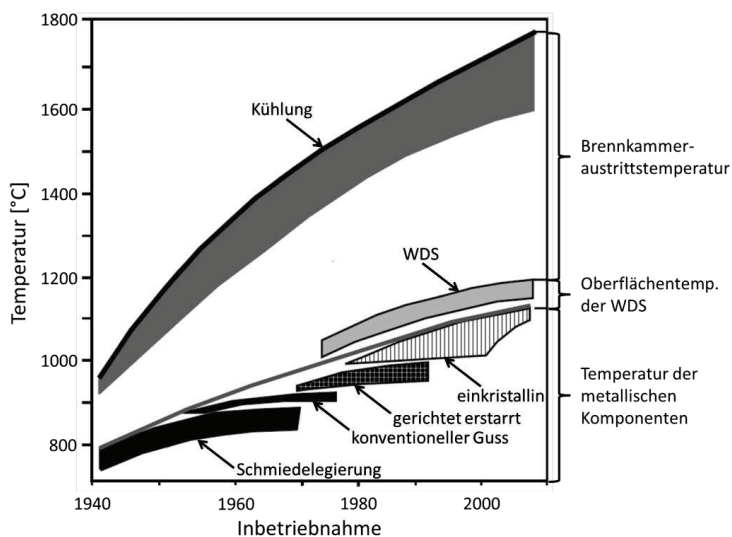


Abbildung 1.1: Entwicklung von Turbinenmaterialien und Brennkammeraustrittstemperatur von 1940 bis 2010 (nach [6])

Als Wärmedämmschichtmaterial wird meistens Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) verwendet, welches auf eine Haftvermittlerschicht (HVS) mittels Plasmaspritzen aufgebracht wird. Bei der HVS handelt es sich um eine MCrAlY-Verbindung, wobei M Nickel oder Kobalt in verschiedenen Konzentrationen darstellt. Die HVS dient als Korrosionsschutz für das Turbinenmaterial, da sich darauf eine thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO) aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bildet [7, 8]. Zusätzlich ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des

Materials der HVS ähnlich zu dem des Turbinenmaterials. Er ist entsprechend höher als der Ausdehnungskoeffizient von YSZ, wodurch Spannungen in die Schicht induziert werden können. Eben diese Spannungen stellen ein Problem für die WDS dar. Durch das Starten und Stoppen der Turbine schwanken die Temperaturen zwischen Betriebstemperatur und Raumtemperatur. Nach einer bestimmten Laufzeit, auch Lebensdauer genannt, bilden sich Risse in der WDS, die dazu führen können, dass Teile der WDS abplatzen. Dieses Versagen hat zur Folge, dass die Turbinenschaufel nicht mehr geschützt ist, und Schäden daran auftreten, was zum Ausfall einer Turbine führen kann. [1, 9-11]

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen selbstheilenden Mechanismus in die WDS zu integrieren und somit ein katastrophales Risswachstum zu vermeiden. Dafür soll während des Plasmaspritzens ein zusätzliches Material in die WDS eingebracht werden, welches einen entstandenen Riss wieder verschließt. Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Selbstheilungsprozesses.

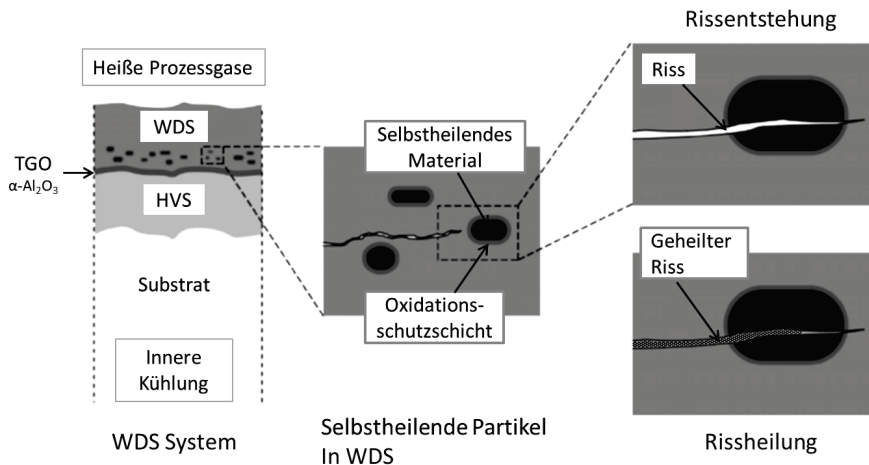


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Selbstheilungsmechanismus durch die Integration selbstheilender Partikel in die WDS (nach [12])

Durch diesen Selbstheilungsmechanismus wäre es möglich, die Intervalle für eine Erneuerung der WDS zu verringern, was zu geringeren Betriebs- und Wartungskosten führen würde. Ein weiterer positiver Effekt würde sich durch die Erhöhung der Gaseintrittstemperatur ergeben, da ein schnelles Versagen durch die Selbstheilung verhindert werden würde. In diesem Fall würde die Lebensdauer der WDS nicht erhöht werden, jedoch der Wirkungsgrad der Turbine steigen.

2 Grundlagen

2.1 Plasmaspritzen

Bei dem Prozess des Plasmaspritzens handelt es sich um eine Möglichkeit des Schichtaufbaus. Dabei werden Partikel innerhalb oder außerhalb einer Spritzpistole in den Plasmagasstrahl injiziert, wodurch sie in einen plastischen oder geschmolzenen Zustand übergehen und auf eine zuvor vorbereitete Oberfläche beschleunigt werden. Diese Oberfläche wird nicht aufgeschmolzen, sondern die aufgeheizten Partikel scheiden sich unter Verformung und anschließendem Erstarren auf dem Substrat ab. Der Plasmaspritzprozess kann in verschiedene Unterkategorien aufgeteilt werden, von denen im Folgenden das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) und das Vakuumplasmaspritzen (VPS) genauer beschrieben werden. [13-15]

2.1.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das atmosphärische Plasmaspritzen erfolgt unter atmosphärischen Druck ohne einen Schutz der Beschichtungssubstanz vor einer Reaktion mit der umgebenden Luft oder vor der Dissoziation des Materials. Beim Plasmaspritzen wird die Temperatur und Geschwindigkeit des Plasmas durch die verwendeten Plasmagase bestimmt, welche im Plasmagasbrenner mit Hilfe eines Lichtbogens ionisiert und dissoziiert werden. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Plasmagasbrenners am Beispiel eines Einkathodenbrenners mit radialer Pulverinjektion.

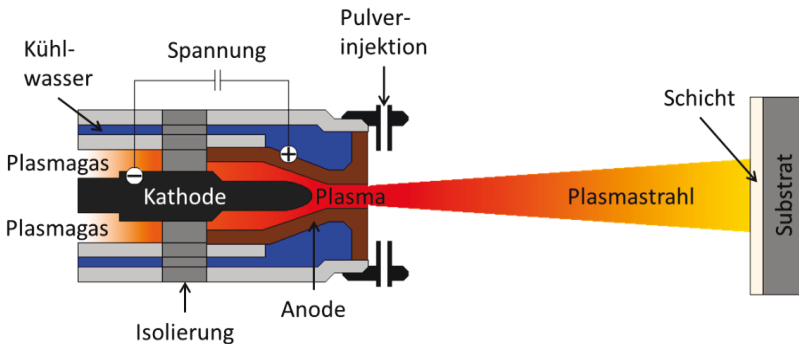


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Einkathodenbrenners (nach [16, 17])

Der Plasmagasbrenner besteht aus einer Kathode, welche meist eine Wolframspitze besitzt, und einer Anode, die gleichzeitig den Ausgang des Brenners bildet. Beide Elektroden werden mit Wasser gekühlt. Durch die zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung wird ein Lichtbogen mit Hilfe einer Hochfrequenzentladung erzeugt. Dadurch werden von der Kathode Elektronen emittiert und zur Anode hin beschleunigt. Diese Elektronen stoßen mit den Atomen des Plasmagases, welches entlang der Kathode in den Brenner geleitet wird, zusammen und

führen zu einer Ionisation und Dissoziation der Gase. Als Plasmagase werden Argon, Helium, Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Die Edelgase Argon und Helium werden durch die Elektronen direkt ionisiert, wohingegen die zweiatomigen Moleküle N_2 und H_2 zuerst dissoziiert und anschließend ionisiert werden. Am Düsenausgang kommt es zu einer Rekombination der ionisierten Gase und freien Elektronen. Durch diesen Prozess wird eine hohe Menge an Energie freigesetzt, die eine Temperaturerhöhung von bis zu 20.000 K zur Folge hat. Durch diese hohe Temperatur kommt es zu einer Expansion der Gase, welche den Plasmastrahl am Ausgang des Brenners erzeugen. Da der gebildete Lichtbogen während des Spritzvorgangs Längenänderungen und Neuzündungen unterliegt, kann es zu entsprechenden Schwankungen in der Leistung des Plasmabrenners kommen. Um dem entgegen zu wirken, können zum Beispiel Dreikathodenbrenner verwendet werden. Durch die Bildung von 3 separaten Lichtbögen kommt es in Summe zu einem stabileren Leistungstransfer an das Plasma.

Die Zusammensetzung des Plasmagases hat einen großen Einfluss auf die Temperatur des Plasmas. Ar und He besitzen bei niedrigen Temperaturen eine geringere Enthalpie als N_2 und H_2 , jedoch ist die Plasmagastemperatur der Edelgase höher als die der zweiatomigen Moleküle. Abbildung 2.2 beschreibt die Abhängigkeit der Enthalpie von der Temperatur des eingesetzten Gases. Der Anstieg der Enthalpie bei geringen Temperaturen kann auf die N_2 und H_2 Dissoziation des Gases zurückgeführt werden. Das Abflachen der Kurve gefolgt von einem weiteren Anstieg signalisiert die Ionisation, welche bei den Edelgasen Ar und He direkt eintritt. [13, 18]

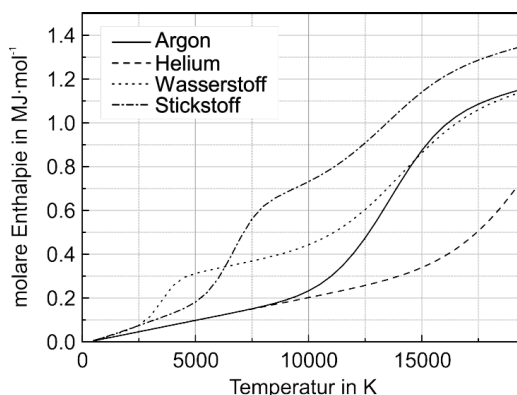


Abbildung 2.2: Molare Enthalpie der Plasmagase in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck [19]¹ (Daten wurden von Dr. N. Schlegel mit CEA² ermittelt)

Durch die geringe Enthalpie bei höheren Temperaturen eignen sich die Edelgase Ar und He besonders als Plasmagas, wenn ein heißes Plasma erzeugt werden soll, und eine hohe

¹ Verwendet mit Erlaubnis von Dr. N. Schlegel

² B.J. McBride, S. Gordon: NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications), NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, USA (2004)

Plasmagasgeschwindigkeit erwünscht ist. Die Verwendung der zweiatomigen Moleküle N_2 und H_2 als Plasmagase erzeugt zwar ein Plasma mit niedrigerer Temperatur, jedoch kann durch die hohe molare Enthalpie die Energie länger gespeichert werden. Dadurch wird die Energie langsamer an das injizierte Pulver abgegeben. Während des Plasmaspritzens werden meist Plasmagas-Gemische verwendet, um die Vorteile der einzelnen Plasmagase miteinander zu kombinieren. [13]

Das Pulver kann axial oder radial in den Plasmastrahl injiziert werden. Da eine axiale Pulverinjektion nur bei einer entsprechenden Brennerkonstruktion möglich ist, wird im Folgenden die in Abbildung 2.3 gezeigte radiale Injektion genauer erläutert. Für die Injektion wird ein Trägergas genutzt, mit dem die Partikel vom Pulverförderer bis zur Injektionsstelle transportiert werden. Die Menge dieses Fördergases bestimmt aufgrund der Beschleunigung der Partikel deren Eindringtiefe in den Plasmagasstrahl (Abbildung 2.3). Partikel mit einer hohen Geschwindigkeit haben eine höhere Eindringtiefe als gleich schwere Partikel mit einer geringeren Geschwindigkeit. Das Trägergas sollte so gewählt sein, dass die Partikel möglichst in das Zentrum des Plasmas injiziert werden, da dort der Strahl am heißesten ist, und das Pulver am gleichmäßigsten geschmolzen wird.

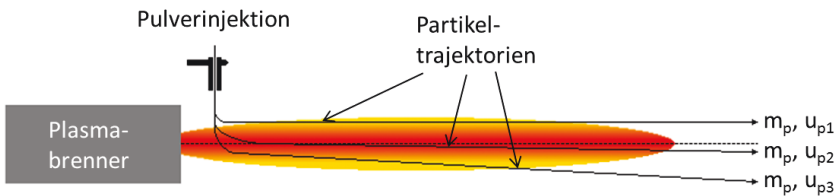


Abbildung 2.3: Partikeltrajektorien bei der radialen Injektion des Pulvers bei gleichem Partikelgewicht und unterschiedlichen Partikelgeschwindigkeiten (nach [18])

Die Geschwindigkeit der Partikel ist zusätzlich von deren Größe und Gewicht abhängig. Deshalb sollte darauf geachtet werden, dass die verwendeten Pulver eine möglichst geringe Partikelgrößenverteilung aufweisen.

Die Partikelgröße wirkt sich auf die Beschleunigung der Partikel entlang des Plasmagasstroms ($a_{u,p}$) aus. Zusätzlich erfährt das Partikel durch die Injektion eine Beschleunigung radial zum Plasmagasstrahl ($a_{v,p}$), die abhängig ist von der Geschwindigkeit radial zum Plasmagasstrom (dv_p). [18]

Die Beschleunigung ist abhängig von der Trägheitskraft (F_T), der Kraft des Reibungswiderstandes (F_R) und der Gravitationskraft (F_g) die auf das Partikel wirken. Zur Beschreibung der einzelnen Kräfte wird angenommen, dass die Partikel den Plasmagasstrahl nicht beeinflussen, und die Temperatur im Plasmagasstrahl konstant ist. Zudem soll keine Änderung des Volumens für das Partikel auftreten. Die einzelnen Kräfte sind gemäß den folgenden Gleichungen definiert [18]:

$$F_T = m_p \cdot a_p = V_p \cdot \rho_p \cdot a_p = \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot a_p \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$F_R = A_p \cdot C_D \cdot \frac{1}{2} \rho_G \cdot u_R^2 = \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot C_D \cdot \frac{1}{2} \rho_G \cdot u_R^2 \quad (\text{Gl. 2.2})$$

$$F_G = m_p \cdot g = \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot \rho_p \cdot g \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Trägheitskraft ergibt sich durch das Produkt der Masse des Partikels (m_p) und der Beschleunigung entlang der axialen oder radialen Richtung (a_p). Die Masse des Partikels ist abhängig vom Volumen des Partikeln, also dessen Durchmesser (d_p), und dessen Dichte (ρ_p). Die Kraft des Reibungswiderstandes ist gegeben durch die Querschnittsfläche des Partikels, auf die die Kraft wirkt, (A_p), was bei einem ideal sphärischen Partikel der Fläche des Querschnitts entspricht, der Dichte des Umgebungsmediums, in diesem Fall also des Plasmagases (ρ_G), den Widerstandsbeiwert (C_D) und der relativen Geschwindigkeit zwischen Plasma und Partikel zum Quadrat (u_R^2). Die Gravitationskraft ist definiert durch das Gewicht des Partikels und die Erdbeschleunigung (g). Der Widerstandsbeiwert (C_D) ist abhängig von der Reynold-Zahl und wird je nach Höhe der Reynold-Zahl anders abgeschätzt (siehe [18]). Die relative Geschwindigkeit zwischen Plasma und Partikel (u_R) ergibt sich aus der Partikel- und Plasmagasgeschwindigkeit in Plasmagasrichtung (u_p, u_G) und der Partikel- und Plasmagasgeschwindigkeit radial zur Plasmagasrichtung (v_p, v_G) (Gl. 2.4). [18]

$$u_R = \sqrt{(u_G - u_p)^2 + (v_G - v_p)^2} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Kräftebilanz des Partikels im Plasmagasstrahl kann in Abhängigkeit von der jeweiligen Richtung, in der die Kräfte wirken, aufgestellt werden. Dabei kann die Gravitationskraft für das Kräftegleichgewicht entlang des Plasmagasstroms vernachlässigt werden, da sie im Vergleich zur Trägheitskraft und Kraft des Reibungswiderstandes sehr gering ist. [18]

$$F_{u,T} = F_{u,R} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

$$F_{v,T} = F_{v,R} + F_{v,G} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Durch Einsetzen von (Gl. 2.1), (Gl. 2.2) und (Gl. 2.3) ergeben sich nach Umformung zur Berechnung der Beschleunigungen unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit von Plasmagas und Partikel für die jeweils andere Richtung gleich 0 sind ($v_p = 0$ und $v_G = 0$ für die Beschleunigung entlang des Plasmagasstroms, $u_p = 0$ und $u_G = 0$ für die Beschleunigung radial zum Plasmagasstrom) folgende Formeln [18]:

$$a_{u,p} = \frac{3}{4} C_D \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P \cdot d_P} \cdot (u_G - u_P) |u_G - u_P| \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$$a_{v,p} = \frac{3}{4} C_D \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P \cdot d_P} \cdot (v_G - v_P) |v_G - v_P| + g \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Für die Beschleunigung des Partikels radial zum Plasmagasstrom ist, wie zuvor bereits beschrieben, die durch die Injektion erzeugte Geschwindigkeit des Partikels ausschlaggebend, da die Geschwindigkeit des Plasmagases in radialer Richtung sehr gering bis nicht vorhanden ist. Folglich erfährt das Partikel durch den Plasmagasstrahl keine Beschleunigung in radialer Richtung. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Geschwindigkeit des Partikels in Richtung des Plasmagasstroms, da die Geschwindigkeit des Plasmas in diese Richtung sehr hoch ist. Da die Beschleunigung in axialer Richtung höher ist, als die Beschleunigung in radialer Richtung, wird die Geschwindigkeit des Partikels in radialer Richtung verringert, wohingegen das Partikel in die axiale Richtung beschleunigt wird. Dadurch kommen die in Abbildung 2.3 dargestellten Trajektorien zustande. [18]

Ein essentieller Bestandteil des Plasmaspritzens ist das Schmelzen der Partikel im Plasmagasstrahl [18, 20-22]. Die Energie, die für das Aufschmelzen verwendet werden kann, wird durch die Wärmeleitung des Plasmagases (λ_G) und anschließend durch die Wärmeleitfähigkeit des Partikels (λ_P) bestimmt. Für eine einheitliche Temperaturverteilung in dem erhitzten Partikel ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit des Partikels im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit des Plasmagases notwendig. Das Verhältnis der beiden Wärmeleitfähigkeiten wird als Biot-Zahl (Bi) bezeichnet und sollte kleiner als 0,01 sein. [18]

$$Bi = \frac{\lambda_G}{\lambda_P} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Für Partikel, die eine Biot-Zahl kleiner als 0,01 besitzen, kann die Temperaturänderung des Partikels über die Zeit mit Hilfe des Wärmeflusses (\dot{Q}) in Abhängigkeit von der spezifischen Wärmekapazität des Partikels ($c_{P,s}$) berechnet werden. [18]

$$\frac{dT_P}{dt} = \frac{6\dot{Q}}{\pi \cdot d_P^3 \cdot \rho_P \cdot c_{P,s}} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Der Wärmefluss, der auf das Partikel übertragen wird, ist abhängig vom konvektiven Wärmefluss zwischen dem Partikel und dem Plasmagas ($\dot{Q}_{konv.}$) und der Strahlungswärme vom Partikel an die Umgebung ($\dot{Q}_{rad.}$). Für den spezifischen Wärmefluss ergibt sich folgende Gleichung [18, 20]:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{konv.} - \dot{Q}_{rad.} = [\pi d_P^2 \cdot h \cdot (T_G - T_{P,s})] - [\pi d_P^2 \cdot \epsilon_P \cdot \sigma_{SB} \cdot (T_{P,s}^4 - T_{Umgebung}^4)] \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Der Wärmefluss auf das Partikel ist entsprechend abhängig von der Oberfläche des Partikels (πd_p^2), dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Plasmagas und Partikel (h), der Emissivität des Partikels (ϵ_p), der Stefan-Boltzmann-Konstante (σ_{SB}) und den Temperaturen des Plasmagases (T_G), der Partikeloberfläche ($T_{p,s}$) und der Umgebung ($T_{Umgebung}$). Der Wärmeübergangskoeffizient kann aus der Nusselt-Zahl (Nu), der thermischen Leitfähigkeit des Plasmagases (λ_G) und dem Durchmesser des Partikels (d_p) berechnet werden. [18]

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda_G}{d_p} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die Nusselt-Zahl kann mit Hilfe der semi-empirischen Ranz-Marshall-Korrelation zwischen Nusselt-Zahl (Nu), Reynolds-Zahl (Re) und Prandtl-Zahl (Pr) ermittelt werden. [18]

$$Nu = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Dieser Ansatz ist jedoch nur zulässig, solange die Reynolds-Zahl kleiner als 200 ist und die Prandtl-Zahl zwischen 0,5 und 1 liegt.

Für die Berechnung der auf ein Partikel übertragenen Energie müssen in der Realität weitere Einflussgrößen auf die Nusselt-Zahl beachtet werden. Zusätzlich beziehen sich die gezeigten Gleichungen auf ein ideal-sphärisches Partikel, welches während der Temperaturänderung keinerlei Phasenumwandlung oder Massenreduktion unterliegt. Die Berechnung eines realen Teilchens im Plasmagas ist wesentlich komplexer, da das Partikel nur teilweise geschmolzen sein kann, eine Gasphase entwickeln kann, oder aufgeschmolzene Bereiche wieder erstarren können. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die möglichen Stadien im Schmelzprozess eines Partikels. [20]

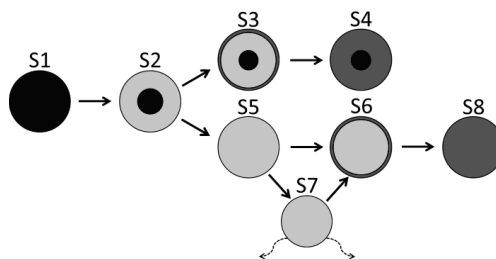


Abbildung 2.4: Phasenumwandlungen eines Partikels während des Aufenthalts im Plasmagasstrahl (nach [20])

Ausgehend von einem festen Partikel (S1) wird dieses im Plasma angeschmolzen, was bedeutet, dass der innere Kern fest und die äußere Hülle bereits flüssig ist (S2). Anschließend gibt es die Möglichkeit, dass die äußere Hülle des Partikels wieder erstarrt (S3) und das gesamte Partikel wieder in den festen Zustand übergeht (S4). Das würde bedeuten, dass der innere Kern des Partikels während des ganzen Prozesses nicht aufgeschmolzen wurde. Eine

andere Möglichkeit besteht darin, dass das Partikel komplett aufschmilzt (S5). Anschließend kann es entweder zu der Bildung einer festen Hülle (S6) kommen, oder ein Teil des Partikels wird so stark erhitzt, dass Material in die Gasphase übergeht und verdampft, was eine Reduktion des Partikeldurchmessers zur Folge hat. Ebenso kann auch das verkleinerte Partikel eine feste Außenhülle bilden (S6), bevor es komplett erstarrt (S8). Alle in Abbildung 2.4 gezeigten Stadien sind im Plasmastrahl möglich, was bedeutet, dass Partikel in diesen Stadien auf das zu beschichtende Substrat treffen können. Die Schichtabscheidung selbst wird in Kapitel 2.2.1 erläutert. [20]

Eine der größten Limitierungen für den APS Prozess stellt die mögliche Reaktion zwischen der Umgebungsluft und dem Beschichtungsmaterial dar. Durch Verwirbelungen wird die Umgebungsluft in den Plasmagasstrahl befördert (Abbildung 2.5).

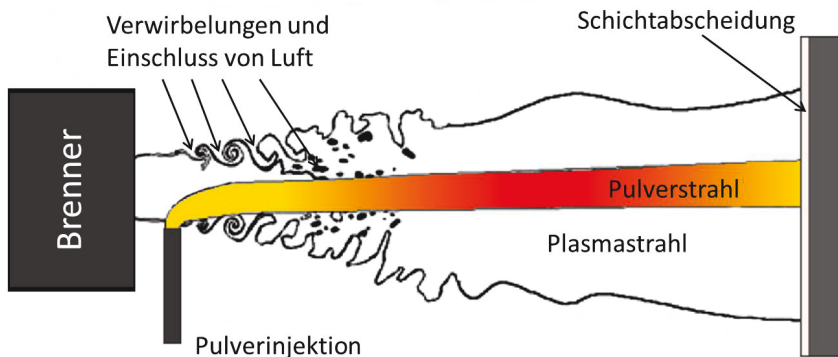


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Lufteinschlüsse in den Plasmagasstrahl während des APS-Prozesses (nach [18])

Das Eindringen von Luft in den Plasmagasstrahl führt zu zusätzlichen Verwirbelungen im Pulverstrahl, wodurch Partikel von der idealen Flugbahn abgebracht werden können und folglich nicht ideal geschmolzen werden. Zusätzlich kann das Pulver mit der Luft reagieren und ungewünschte Oxide bilden, die sich anschließend in der Schicht abscheiden. Dies ist der Grund, weshalb normalerweise luftempfindliche Materialien nicht mittels APS verarbeitet werden.

2.1.2 Vakuumplasmaspritzen

Ein weiteres thermisches Spritzverfahren ist das VPS, bei dem der Brenner und das zu beschichtende Substrat in einer Vakuumkammer montiert werden. Diese Kammer wird zu Beginn des Spritzprozesses auf einen Druck kleiner als 0,1 mbar evakuiert und anschließend mit Ar geflutet, bis ein Druck von circa 50 mbar in der Kammer herrscht. Verwirbelungen, die sich im Plasma bilden können, transportieren in diesem Fall Ar in den Pulverstrahl, welches jedoch nicht mit dem Beschichtungsmaterial reagiert. Durch dieses Verfahren können auch

reaktive und oxidationsanfällige Materialien für die Beschichtung verwendet werden. Zusätzlich lassen sich nahezu dichte Schichten über dieses Verfahren herstellen. Der VPS-Prozess erzeugt jedoch im Vergleich zum APS erheblich höhere Kosten, weshalb er nur angewendet wird, wenn der APS-Prozess nicht so optimiert werden kann, dass er die gewünschten Schichteigenschaften erzeugt [23-26].

2.2 Wärmedämmschichtsysteme

Wärmedämmschichtsysteme dienen dem Schutz von Bauteilen vor thermischen Einflüssen. Sie finden vor allem im Bereich der Gasturbinen Anwendung, werden jedoch auch in anderen Hochtemperaturbereichen verwendet. In Gasturbinen wird zuerst in einem Verdichter die Außenluft komprimiert, bevor sie in der Brennkammer unter Zugabe von Brennstoffen gezündet wird. Durch die Temperaturerhöhung expandiert das Abgas-Luft-Gemisch und erzeugt einen Druck, der in der Turbine abgebaut und in Rotationsenergie umgewandelt wird. Der Joule-Wirkungsgrad und somit die Effizienz einer Gasturbine ist abhängig von der Heißgastemperatur beim Eintritt in die Turbine ($T_{\text{Heißgas}}$), der Temperatur der Gase beim Austritt aus der Turbine (T_{Abgas}), der Gastemperatur am Verdichterausgang ($T_{\text{Verdichter}}$) und der Umgebungstemperatur (T_{Umgebung}) (Gl. 2.14). Dafür wird die Entropiebilanz und der Isentropenexponent (κ) genutzt, um bei reversibel-adiabater Kompression und Expansion das Temperaturverhältnis und das Druckverhältnis zu beschreiben. [27]

$$\eta_J = \frac{\lambda - 1}{\lambda} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{T_{\text{Heißgas}}}{T_{\text{Abgas}}} = \frac{T_{\text{Verdichter}}}{T_{\text{Umgebung}}} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Durch die Erhöhung der Heißgastemperatur kann der Wirkungsgrad von Gasturbinen erhöht werden. Dafür müssen die in den Turbinen verwendeten Bauteile den entsprechend höheren Temperaturen standhalten können.

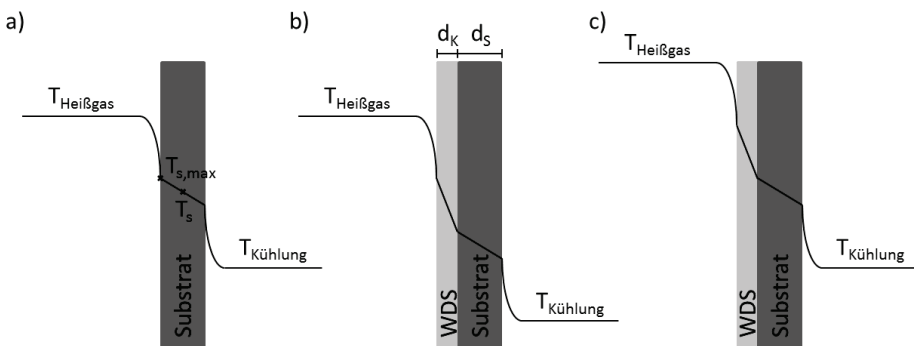


Abbildung 2.6: Funktionsweise einer WDS durch die Beeinflussung des Wärmedurchgangs durch ein ebenes Substrat a) ohne WDS, b) mit WDS bei konstanter Heißgastemperatur, c) mit WDS bei konstanter Kühlungstemperatur (nach [28])

Unter Verwendung einer keramischen WDS ist es möglich die Temperatur zu verringern, welche auf ein zu schützendes Bauteil einwirkt. Durch diesen Schutz können die verwendeten Prozesstemperaturen erhöht werden, so dass die Temperatur am Bauteil entsprechend der Maximalbelastung des Materials ausgenutzt werden kann. Durch das Aufbringen einer WDS kann, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, entweder eine Verringerung der Substrattemperatur ($T_{S,max}$ und T_S) bei konstanter Heißgastemperatur ($T_{Heißgas}$) erreicht, oder eine Erhöhung der Heißgastemperatur ($T_{Heißgas}$) bei gleichbleibender Temperatur des Substrates ($T_{S,max}$ und T_S) realisiert werden. Die Temperaturen des Substrates ($T_{S,max}$ und T_S) und die mögliche Heißgastemperatur ($T_{Heißgas}$) können für ein Substrat mit WDS bei konstanter Kühltemperatur mit den in (Gl. 2.15), (Gl. 2.16) und (Gl. 2.17) gezeigten Formeln in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Keramik und des Substrates (d_K und d_S) berechnet werden [28].

$$T_{Heißgas}(d_K) = T_{Heißgas}^0 + \frac{T_{Heißgas}^0 - T_{Kühlung}}{\lambda_K \left(\frac{1}{h_1} + \frac{d_S}{\lambda_S} + \frac{1}{h_2} \right)} \cdot d_K \quad (\text{Gl. 2.15})$$

$$T_{S,max}(d_K) = T_{Heißgas} - \frac{T_{Heißgas} - T_{Kühlung}}{1 + \frac{\lambda_K(h_1 \cdot \lambda_S + h_1 \cdot h_2 \cdot d_S)}{h_2 \cdot \lambda_S(\lambda_K + h_1 \cdot d_K)}} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$$T_S(d_K) = T_{Heißgas} - \frac{1 + \frac{h_1 \cdot d_K}{\lambda_K} + \frac{h_1 \cdot d_S}{2\lambda_S}}{1 + \frac{h_1 \cdot d_K}{\lambda_K} + \frac{h_1 \cdot d_S}{\lambda_S} + \frac{h_1}{h_2}} \cdot (T_{Heißgas} - T_{Kühlung}) \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Die maßgeblichen Größen für die Berechnung der einzelnen Temperaturen sind die Dicken der Keramikschicht (d_K) und des Substrates (d_S), die Heißgastemperatur ohne Verwendung einer WDS ($T_{Heißgas}^0$), die Wärmeleitfähigkeit der Keramik (λ_K) und des Substrates (λ_S), sowie der Wärmeübergangskoeffizient vom Heißgas zur Keramik (h_1) und vom Substrat zur Kühlung (h_2). Die Dicke des Substrates kann in vielen Fällen, wie zum Beispiel, einer Kraftwerksturbine, nicht erhöht werden, da die Bauteile möglichst wenig Gewicht aufweisen sollten. Eine zu große Erhöhung der Schichtdicke der Keramik kann zu frühen Abplatzungen der Schicht führen, und zusätzlich wird dadurch das Gewicht des Bauteils erhöht. Eine gute Möglichkeit für die Verbesserung der WDS stellt entsprechend die Wärmeleitfähigkeit (λ) dar. [29]

Weitere Anforderungen an das für eine WDS verwendete Material sind eine hohe Oxidationsbeständigkeit, chemische Beständigkeit und Phasenstabilität, um eine chemische oder strukturelle Umwandlung des Materials während des Betriebs zu vermeiden. Zusätzlich sollte das Material eine mittlere bis hohe Bruchzähigkeit aufweisen, damit entstehende Risse in der Schicht sich nicht schnell fortpflanzen. Der Einfluss von entstehenden Rissen wird in Kapitel 2.2.3 genauer erläutert. Die Mikrostruktur beeinflusst die Leistung einer WDS maßgeblich und kann je nach Anspruch an das Material angepasst werden [23, 25, 30-34].

2.2.1 Herstellung

Eine Art der Herstellung einer WDS sind die bereits in Kapitel 2.1 beschriebenen Plasmaspritzprozesse. Im Folgenden wird die Herstellung mittels APS erläutert, da dieser Prozess in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Die Herstellungsart bestimmt dabei die Mikrostruktur der späteren WDS. Durch die hohen Temperaturen während des Spritzens werden die für die WDS benötigten Materialien an- bzw. aufgeschmolzen. Die geschmolzenen Partikel werden auf dem Substrat abgeschieden, wobei sie sich verformen und anschließend wieder erstarren. Dabei kann es zu unterschiedlichen Abscheidungsformen der Partikel kommen [35-38]. Abbildung 2.7 zeigt die Schichtabscheidung im APS Prozess.

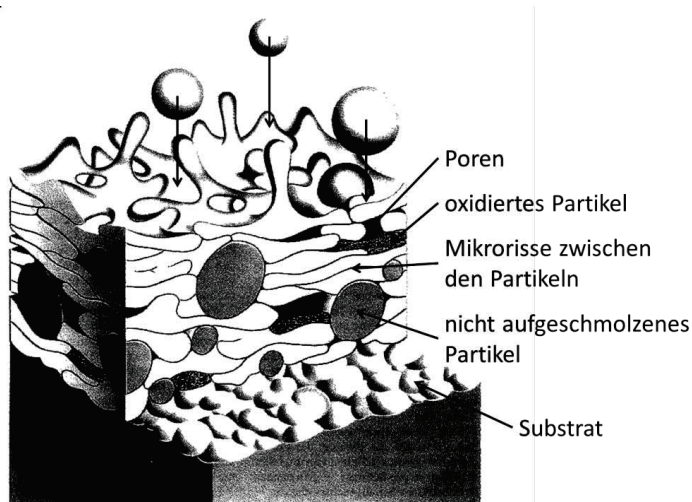


Abbildung 2.7: Schichtabscheidung im APS Prozess (nach [13])

Die durch den Plasmagasstrahl geschmolzenen oder angeschmolzenen Partikel treffen mit einer hohen Geschwindigkeit auf das Substrat auf. Die Oberfläche des Substrates muss zuvor angeraut werden, um eine Verklammerung zwischen der Keramik und der Substratoberfläche zu gewährleisten. Je rauer die Oberfläche des Substrates, umso besser ist die Anhaftung der Partikel, nicht nur aufgrund der Verklammerung, sondern auch, weil die Fläche für mögliche chemische Anbindungen erhöht wird. Die Partikel werden beim Auftreffen auf das Substrat deformiert und bilden eine lagenartige Struktur mit Mikrorissen zwischen den einzelnen Partikeln. Diese deformierten Partikel zusammen mit den Mikrorissen sind charakteristisch für die mittels APS abgeschiedenen Schichten. Es kann während der Schichtabscheidung zur Bildung von Poren kommen, jedoch kann die Häufigkeit je nach gewählten Prozessparametern variiert werden, um besonders poröse oder dichte Schichten zu erzeugen, wodurch wiederum die Eigenschaften der WDS beeinflusst werden können [39-41]. Unterschiedliche Aufschmelzstadien der Partikel (s. Kapitel 2.1.1, Abbildung 2.4) erlauben es, dass sich ebenso nicht aufgeschmolzene Partikel oder wieder verfestigte Partikel in der Schicht abscheiden. Außerdem kann es vorkommen, dass nur teilweise geschmolzene Partikel abgeschieden werden, wodurch ein Zwischenstadium zwischen deformiertem Partikel und sphärischer Form

der nicht geschmolzenen Teilchen in die Schicht eingebaut wird. Im APS Prozess können die Partikel während des Spritzens, wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, an der Luft oxidieren, wodurch auch oxidiertes Material in der Schicht abgeschieden werden kann.

Es ist nicht ausreichend, die WDS direkt auf das Substrat aufzubringen. Da die WDS meist porös ist und Sauerstoff in der chemischen Zusammensetzung des Materials enthalten ist, könnte es bei einem direkten Kontakt zwischen WDS und Substrat während des Betriebs des Bauteils bei hohen Temperaturen zur Korrosion des Substrates kommen [42]. Um dies zu verhindern, wird eine Haftvermittlerschicht (HVS) zwischen Substrat und WDS aufgebracht (s. Abbildung 2.8). Die Haftvermittlerschicht sorgt zusätzlich für eine bessere Anhaftung der WDS, da die Haftung von der Rauigkeit und somit von der Verklammerung der Materialien miteinander abhängig ist, und diese bei der HVS gut kontrolliert werden kann.

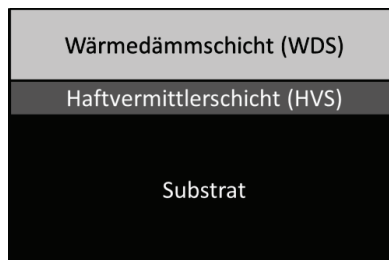
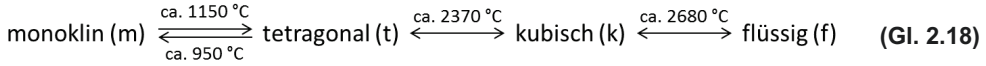


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines WDS-Systems

Die HVS besteht meist aus einer MCrAlY-Verbindung, wobei M Nickel oder Cobalt in verschiedenen Konzentrationen darstellt. Um als Korrosionsschicht wirken zu können, muss die HVS eine höhere Oxidationsbeständigkeit aufweisen als das Substrat. Durch die Reaktion mit Luft bildet sich an der Grenzschicht zwischen WDS und HVS eine thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO). Diese besteht hauptsächlich aus Al_2O_3 und wächst entsprechend der Verweildauer des Bauteils bei heißen Temperaturen. Das TGO-Wachstum und dessen Auswirkungen werden in Kapitel 2.2.3 genauer erläutert.

2.2.2 YSZ als Wärmedämmschichtmaterial

Das industriell genutzte Material für WDS-Systeme ist Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ). Reines Zirkonoxid (ZrO_2) ist als Wärmedämmschichtmaterial nicht geeignet, da es bei der Nutzung im Bereich von 1200 °C einer Phasenumwandlung unterliegt. Hier wandelt sich die bei Raumtemperatur vorliegende monokline Phase bei Temperaturen über 1150 °C in die tetragonale Phase. Die Phasenumwandlung von tetragonal in monoklin erfolgt hingegen bei Temperaturen von circa 950 °C. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf circa 2370 °C bildet sich kubisches ZrO_2 , welches ab circa 2680 °C in die flüssige Phase übergeht [43, 44] (vgl. (Gl. 2.18)).



Bei der Umwandlung von tetragonaler in die monokline Phase kommt es zu einer Volumenexpansion von drei bis neun Prozent. Dadurch kann es zu hohen Spannungen in der Schicht kommen, die zu Rissen und anschließendem Versagen der Schicht führen können [45, 46]. Um dieser Phasenumwandlung entgegen zu wirken, wird Yttriumoxid (Y_2O_3) als Stabilisator hinzu gegeben.

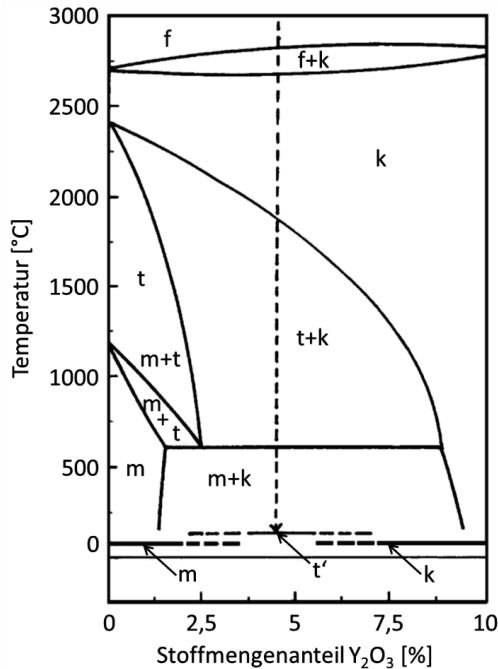


Abbildung 2.9: Phasendiagramm von YSZ (nach [47])

Es kommt zur Stabilisierung der metastabilen t' -Phase, die beim Plasmaspritzen aufgrund des schnellen Abkühlens des geschmolzenen Partikels am Substrat entsteht (s. Abbildung 2.9). Für die t' -Phase ist ein erhöhter Anteil von Y_2O_3 im ZrO_2 -Kristallgitter charakteristisch. Diese erhöhte Menge wird erst während des Betriebs der WDS in einen Gleichgewichtszustand umgewandelt. Dadurch werden die tetragonale und die kubische Phase gebildet, die sich wiederum in die monokline Phase umwandeln können. Durch die Stabilisierung mit Y_2O_3 kann somit das Versagen der Schicht, welches durch die Volumenänderung des ZrO_2 induziert werden kann, verzögert werden. [23, 28, 48]

Der genaue Anteil an Y_2O_3 kann je nach Anwendungsbereich der WDS variieren. Bei der Dotierung mit 15-20 % Massenanteil Y_2O_3 wird die kubische Phase bis hin zur Raumtemperatur stabilisiert. Zur Bildung von vollstabilisiertem Zirkonoxid reichen circa 12 % Massenanteil. Ein

hoher Anteil an Y_2O_3 senkt die Zugfestigkeit und die Bruchzähigkeit, was dazu führen kann, dass die WDS während des Betriebs in einer Gasturbine frühzeitig versagt. Aus diesem Grund wird für die Verwendung in Gasturbinen meistens ein Massenanteil von circa 6 % bis 8 % verwendet, bei dem die zuvor beschriebene t' -Phase gebildet wird. [34, 47, 49-52]

Ein weiterer Vorteil von YSZ sind die mechanischen Eigenschaften. So besitzt YSZ-Schichten, die mit dem APS-Prozess hergestellt wurden, eine weitgehend temperaturunabhängige Wärmeleitfähigkeit (λ) [53]. Erreicht wird diese Temperaturunabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit durch Sauerstoff-Leerstellen, die durch die Integration von Y_2O_3 in das Kristallgitter entstehen [54]. Durch die Dotierung mit YSZ können Streuzentren für die Phononen erzeugt werden, was ebenfalls die Temperaturunabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit hervorruft. Durch die Substitution von Zr durch Y im Kristallgitter wird zusätzlich eine Inhomogenität in der Gitterschwingung erzeugt, wodurch die Wärmeleitfähigkeit des Materials beeinflusst wird. Die Porosität der WDS reduziert noch einmal die Wärmeleitfähigkeit, so dass je nach Dichte des Materials Wärmeleitfähigkeiten von 0,8 bis $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 1000°C erreicht werden können [55, 56]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ liegt mit circa $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ recht hoch, was jedoch von Vorteil ist, da die metallischen Substrate einen noch höheren Ausdehnungskoeffizienten besitzen [57]. Der Ausdehnungskoeffizient wirkt sich zusammen mit dem Elastizitätsmodul (E) auf die im WDS-System auftretende thermische Spannung (σ) aus. Bei dünnen Schichten kann die thermische Spannung (σ) durch die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta\alpha$), die Temperaturdifferenz (ΔT), das Elastizitätsmodul (E) und die Querkontraktionszahl (ν) berechnet werden.

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Das Elastizitätsmodul (E) kann mit Hilfe verschiedener Messmethode ermittelt werden, jedoch ist dabei zu beachten, dass je nach gewählter Methode unterschiedliche Ergebniswerte erhalten werden können. Zusätzlich besitzt die Porosität einen hohen Einfluss auf den Elastizitätsmodul, was dazu führt, dass jedes Schichtsystem für sich analysiert werden muss. Dabei ist zu beachten, dass durch die Lagenstruktur die Messrichtung einen starken Effekt auf den gemessenen Wert ausübt, da durch die Mikrorisse zwischen den einzelnen abgeschiedenen Partikeln Spannungen abgebaut werden können [58-61]. Während des Betriebs können Sintervorgänge die Porosität verringern, was einerseits eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge haben kann und andererseits schon bei geringer Reduzierung einen großen Einfluss auf den Elastizitätsmodul ausübt. Durch das Versintern der Mikrorisse zwischen den Partikeln kommt es zu einer Versteifung der WDS, was bedeutet, dass Spannungen nicht mehr so gut abgebaut werden [48, 62, 63]. Der Sinterprozess wird durch Verunreinigungen wie SiO_2 und Al_2O_3 beschleunigt, weshalb bei der Präparation von WDS-Systemen darauf geachtet wird, YSZ-Pulver mit einem möglichst geringen Al_2O_3 - und SiO_2 -Gehalt zu verwenden. [64, 65]

2.2.3 Versagensmechanismus

Ein Versagen des WDS-Systems kann verschiedene Ursachen haben. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben kann es durch Phasenumwandlung zur Volumenexpansion kommen. Dadurch

werden hohe Spannungen in der Schicht erzeugt, was zur Rissbildung führen kann. Zusätzlich führt das beschriebene Sintern zu einer Verdichtung des Materials, wodurch auftretende Spannungen nicht mehr relaxiert werden können und sich Risse bilden oder sich schon entstandene Risse aufgrund der höheren Spannungen fortsetzen.

Ein weiterer Grund für das Versagen ist das Wachsen der thermisch gewachsenen Oxidschicht (TGO) oberhalb der HVS. Das Wachstum erfolgt meist in verschiedenen Stufen [66]. Im ersten Schritt bilden sich instabile Oxide $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 , CoO , NiO , Spinelle und Y_2O_3 , wobei dieses Wachstum bei 1000°C nicht länger als 1h erfolgt [67-72]. Als nächstes bildet sich eine stabile Wachstumsstufe, in der ausschließlich das stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebildet wird. Im Idealfall erfolgt dies langsam und defektfrei. Die anderen in der HVS enthaltenen Elemente weisen für die Oxidation eine geringere freie Bildungsenthalpie auf als Al, weshalb sie in diesem Stadium nicht gebildet werden. Die zuvor gebildeten instabilen Al-Oxide wandeln sich in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um, während die zuvor gebildeten Oxide oberhalb oder innerhalb der TGO verbleiben. Durch die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommt es in der HVS zu einer Verarmung an Al [73, 74]. Ist diese Verarmung zu stark vorangeschritten, tritt die dritte und letzte Stufe des TGO-Wachstums ein, welche meist ein Versagen zur Folge hat. Dabei bilden sich Ni- oder Cr-Oxide, oder auch Ni-Cr-Spinelle, die deutlich schneller wachsen als das zuvor gebildete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dadurch kommt es zu einer hohen Volumenzunahme, welche Spannungen induziert und zur Rissbildung in der WDS oder der TGO führt. [74-76]

Die thermische Dehnung (ε^α) ist definiert als die Längenänderung (ΔL) im Vergleich zur Ausgangslänge (L_0) [77, 78].

$$\varepsilon^\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Aus dem mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizient (α) kann durch Multiplikation mit der Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Anfangs- und Endtemperatur die thermische Dehnung berechnet werden. Dabei ist die thermische Ausdehnung in der Regel nicht linear von der Temperatur anhängig. Die Dehnung, die ein Material erfährt, ist reversibel, was bedeutet, dass bei einer Umkehrung der Temperaturen das Material in seine ursprüngliche Ausdehnung zurückgeführt werden kann. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn sich das Material frei ausdehnen und auch wieder zusammenziehen kann. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der YSZ-Schicht ist jedoch geringer als der Ausdehnungskoeffizient der HVS. Durch die Bildung der TGO wird zwischen WDS und HVS eine weitere Lage integriert, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient noch einmal geringer ist, als der der YSZ-Schicht. Dadurch kommt es zu einer Inversion der Spannungen, die beim Abkühlen der Schicht auftreten. Die thermische Spannung in einer WDS bei verschiedenen TGO-Dicken kann berechnet werden. Dabei wird die Form der HVS als eine cos-Kurve angenommen, um Rauheitsspitzen und Täler widerzuspiegeln, jedoch wird die Sinterung des WDS-Materials in diesem Model nicht berücksichtigt. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass die WDS am Ende der Hochtemperaturphase, also nach ihrem Einsatz bei Betriebstemperatur, durch auftretende Kriechprozesse und durch einen Spannungsabbau aufgrund der zwischen den Partikeln

vorliegenden Mikrorisse in einem spannungsfreien Zustand vorliegt [48, 62]. Die Schichten versagen entsprechend in der Niedrigtemperaturphase aufgrund der beim Abkühlen aufgebauten Spannungen. Abbildung 2.10 zeigt die Inversion der Spannungen mit zunehmender TGO-Dicke.

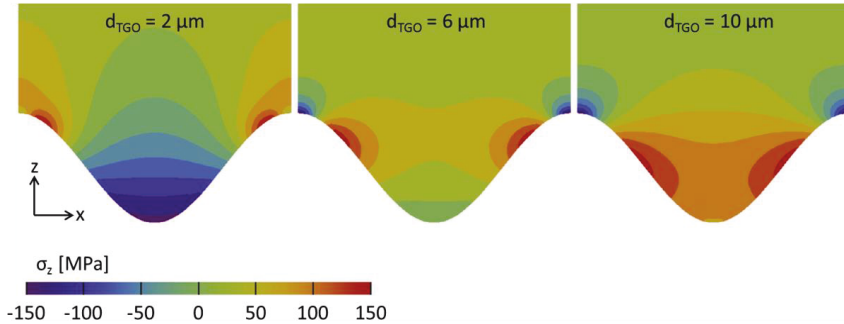


Abbildung 2.10: Verteilung der Spannungszustände in der WDS bei unterschiedlichen Dicken der TGO in z-Richtung ohne Beachtung der Sinterung der Schicht (nach [79])

Die bei geringer TGO-Dicke in den Tälern auftretende Druckspannung wird mit steigender TGO-Dicke aufgrund der geringen thermischen Ausdehnung des Al_2O_3 in Zugspannung umgewandelt. Im Gegensatz dazu, werden in den Rauheitsspitzen Zugspannungen bei einer dickeren TGO in Druckspannungen umgewandelt. Diese Inversion der Spannungszustände führt zu Rissbildungen, welche zum Versagen der Schicht führen. [10, 79] Zusätzlich kann es durch Druckspannungen zu einer Verdichtung des Materials kommen, was wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben die Rissbildung fördert [48]. Besonders nach der Inversion der Spannungszustände kommt es somit in Bereichen, die zuvor aufgrund von Druckspannungen verdichtet sein können, zu Zugspannungen, welche dann zur Rissbildung führen.

Ein nicht zu unterschätzender Effekt ist die Rissbildung an Krümmungen, die zum Beispiel bei Turbinenschaufeln an der Anströmkante und Abrisskante vorhanden sind. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats, der HVS und der WDS bilden sich in der WDS Zugspannungen während des Aufheizens. Diese Spannungen werden während des Betriebs bei hohen Temperaturen abgebaut, jedoch kommt es beim Abkühlen des Bauteils zu Druckspannungen. Durch die Krümmung des Substrates werden zusätzlich Zugspannungen in radialer Richtung aufgebaut. Diese Spannungen sind meist nicht ausschlaggebend für das Versagen von Schichten, jedoch können sie das Risswachstum an der Grenzfläche zwischen TGO und WDS fördern, wodurch ein frühzeitiges Versagen in gekrümmten Bereichen der Bauteile zu erklären ist. Je höher die Krümmung ist, umso stärker tritt dieser Effekt auf [23].

Black failure

Beim sogenannten „black failure“ (übersetzt: schwarzes Versagen) kommt es zu einem Schichtversagen an der Grenzfläche zwischen TGO und WDS. Dabei platzt die WDS ab und die dunkle TGO ist erkennbar, woraus sich die Namensgebung ableitet. Der Hauptgrund für diese Versagensart liegt in den zuvor beschriebenen Versagensmechanismen entlang der stetig

wachsenden TGO. Der black failure kann begünstigt werden, indem die Spannungen in der WDS selbst reduziert werden. So kommt es bei Zyklertests ohne Temperaturgradienten häufiger zu einem black failure, da das WDS-Material einer geringeren Sinterrate unterliegt und somit Spannungen durch die Porosität und Mikrorisse eher relaxiert werden können. Dadurch führt die Bildung von schnell wachsenden Oxiden nach der Al-Verarmung der HVS zum Versagen der Schicht. [80]

White failure

Im Gegensatz zum black failure bilden sich beim white failure (übersetzt: weißes Versagen) die Risse, die zum Versagen führen, in der WDS selbst aus. Da YSZ eine helle bis fast weiße Färbung hat, wurde diese Namensgebung gewählt. Bei einem white failure ist die Spannung in der WDS selbst so hoch, dass sich Risse ausbilden. Zusätzlich führen hohe Betriebstemperaturen zu einer verstärkten Sinterung des Materials, was die Festigkeit erhöht und somit eine Rissbildung und das Risswachstum begünstigt. Die Phasenumwandlung des YSZ begünstigt ebenfalls einen white failure, jedoch ist die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes der t' -Phase meist höher, als die Zeit, die benötigt wird, bis die TGO ihre kritische Dicke erreicht. Dennoch ist es möglich, dass die Phasenumwandlung des YSZ zu einem white failure führt. Ein white failure tritt eher in Zyklierungen auf, die mit einem Temperaturgradienten durchgeführt wurden, als bei Zyklierungen mit konstanter Temperaturverteilung in der Probe. [80]

2.3 Selbstheilende Schichten

Der Prozess der Selbstheilung findet in vielen Anwendungsgebieten erhöhtes Interesse, da durch ihn die Beständigkeit und die Nutzungsdauer von Materialien erhöht werden kann. Dabei definiert sich der Selbstheilungsprozess dadurch, dass das Material die Möglichkeit besitzt, Beschädigungen im System selbstständig zu reparieren [81]. Untersuchungen zur Eignung von Polymeren als Heilungsmedium vor allem in Kohlenstoff-Verbund-Werkstoffen zeigten, dass eine Selbstheilung auf zwei Arten geschehen kann. Zum einen ist es möglich, dass das Material selbst durch Rekombination Bindungen den Defekt beheben kann, was bedeutet, dass keine weitere Zusätze für den Selbstheilungsprozess hinzugefügt werden müssen. Zum anderen können zusätzliche Materialien eingebunden werden, welche die entsprechenden Schädigungen im Matrixmaterial beseitigen [82-85]. Der hauptsächlich verwendete Ansatz ist der der Integration eines Heilungsmediums in die zu heilende Matrix. Die heilende Substanz kann dann entweder automatisch oder nicht-automatisch zur Heilung führen. Bei einer automatischen Heilung wird keine externe Anregung benötigt und der Defekt an sich ist ausreichend, um den Heilungsprozess zu starten. Bei einer nicht-automatischen Heilung wird der Heilungsprozess durch einen externen Einfluss ausgelöst. Dieser besteht meist darin, dass Energie zugefügt werden muss, wobei dies sowohl durch die existierenden Prozessbedingungen, bei denen eine Schädigung auftritt, als auch durch eine externe Anregung, wie zum Beispiel durch einen Laser, erfolgen kann [86]. Die Untersuchung der möglichen Selbstheilung verschiedener Materialien, wie zum Beispiel für Polymere [82-85], glasartige Dünnschichten [87], Zement, keramische Werkstoffe und metallische Komponenten [86, 88] wird über diesen Ansatz durchgeführt.

In verschiedensten Beschichtungen werden oxidationsfähige Stoffe wie Vanadiumborid (VB_2), Titancarbid, Siliciumcarbid (SiC) oder Borcarbid (B_4C) [87, 89-92] untersucht, jedoch können auch andere Materialien verwendet werden, die ein Oxid produzieren, welches in der Lage ist, eine Schädigung der Schicht zu schließen. Eine Möglichkeit der Selbstheilung in Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix stellt die Integration von B_4C , SiB_6 , B oder B gemischt mit SiC dar. Diese Zusätze bilden bei Kontakt mit Luft während der Hochtemperaturphase des Betriebs ein Oxidgemisch, welches in allen Betriebsstadien des Verbundwerkstoffes stabil ist und entstehende Schäden heilen kann [89, 93].

Die Applikation des Selbstheilungsprozesses für das WDS-System wurde in der Vergangenheit unter Beachtung verschiedener Ansätze betrachtet. Dabei kann die Bildung der TGO selbst als Heilungsprozess angesehen werden, da kleine Risse, die im 2. Stadium des TGO-Wachstums (vgl. Kapitel 2.2.3) gebildet werden, durch die Bildung von Al_2O_3 geschlossen werden können [94]. Eine vorgeschlagene Option, die Leistung der HVS zu verbessern, ist die Integration von keramischen Partikeln in eine dreifach eutektische Glasphase bestehend aus Al_2O_3 , CaO , SiO_2 und optional B_2O_3 . Diese Glasschicht soll zwischen der eigentlichen WDS und der HVS liegen und durch die Bildung einer selbst-heilenden Oxidschicht die Oxidation der HVS verhindern, bzw. verlangsamen [95, 96]. Durch die Verlangsamung des TGO-Wachstums lässt sich die Lebensdauer steigern, solange es sich um einen black failure (vgl. Kapitel 2.2.3) handelt.

Bei Versagen aufgrund eines white failures (vgl. Kapitel 2.2.3) wird ein Heilungsprozess für die in der WDS gebildeten Risse benötigt oder eine Möglichkeit, welche die Rissbildung verhindert. In [97] wird die Möglichkeit der Integration von MoSi_2 als Heilungspartikel untersucht. Schichten, bei denen MoSi_2 in die WDS eingelagert wurde, zeigten jedoch ein frühes Versagen. Die Integration von MoSi_2 in die HVS hingegen führte aufgrund des verzögerten TGO-Wachstums zu einer Erhöhung der Lebensdauer.

In dem EU-Projekt SAMBA (Self-Healing Thermal Barrier Coatings), in dessen Rahmen die vorliegende Dissertation entstand, wird die Möglichkeit der Rissheilung durch die Integration von MoSi_2 untersucht [98, 99]. Dabei wird jedoch nicht reines MoSi_2 in die WDS integriert, sondern die selbst-heilenden Partikel sollen ummantelt werden. Diese Ummantelung dient als Schutz vor einer verfrühten Oxidation des Materials, welche aufgrund der Luftdurchlässigkeit des WDS-Materials auftreten kann [12]. Abbildung 2.11 beschreibt den schematischen Aufbau des Schichtsystems.

Die Realisierung der Ummantelung des MoSi_2 aus Al_2O_3 wird innerhalb des Projektes auf zwei unterschiedlichen Wegen untersucht. Ein Weg ist die Ummantelung von MoSi_2 mittels Fällung aus wässriger AlCl_3 - und NH_4OH -Lösung und anschließender Kalzinierung bereits vor der Integration in die WDS [100]. Da es jedoch durch den APS-Prozess zu einer Deformation der Partikel kommt, würde dies auch die Ummantelung der Partikel zerstören. Deswegen wurde für die Ummantelung der selbstheilenden MoSi_2 -Partikel der Weg der in-situ Ummantelung gewählt. Dabei werden die Partikel zuerst mittels APS in die WDS integriert, und anschließend wird durch eine Wärmebehandlung eine Schutzhülle aus Al_2O_3 gebildet. Diese Schutzschicht soll eine frühzeitige Oxidation des MoSi_2 verhindern. Dafür ist es notwendig, dass ein Al-Reservoir in den

Partikeln enthalten ist. Es muss jedoch beachtet werden, dass nach dem Aufbrauchen des Al-Reservoirs der Partikeln weiterhin MoSi_2 oxidiert werden kann.

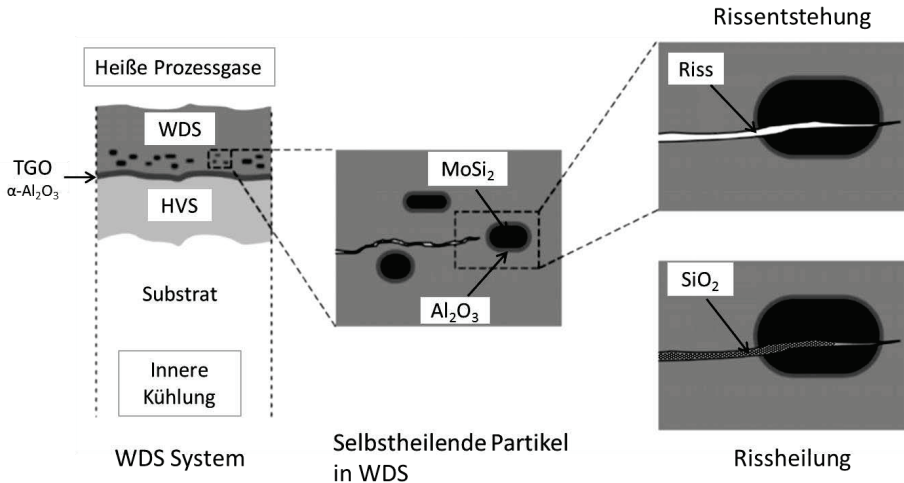


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines selbstheilenden WDS-Systems und Rissheilung durch Oxidation von MoSi_2 und Bildung von SiO_2 . (nach [12])

Die Rissfüllung erfolgt durch die Oxidation von MoSi_2 , wodurch SiO_2 gebildet wird. Bei den Betriebstemperaturen des WDS-Systems liegt es in einer glasartigen Phase vor, wodurch auch lange Risse gefüllt werden können. Das ebenfalls gebildete MoO_3 liegt während der Betriebstemperatur in der Gasphase vor und dampft entsprechend ab.

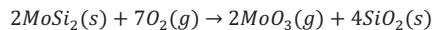
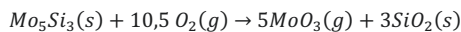
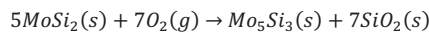


Abbildung 2.12: Oxidationsreaktionen von MoSi_2 [101, 102]

Das gebildete SiO_2 kann zur der Versiegelung des Risses mit dem ZrO_2 der WDS reagieren und Zirkon (ZrSiO_4) bilden. Durch diese Reaktion wird einer erneuten Rissbildung an derselben Stelle entgegengewirkt, da durch die Reaktion keine klare Grenzfläche zwischen den beiden Materialien mehr vorhanden ist, die eine Schwachstelle darstellen könnte [103]. Die entstehenden Risse wären entsprechend durch das entstehende SiO_2 und die anschließende Reaktion zum ZrSiO_4 geheilt. Zusätzlich zu einer Verlängerung der Lebenszeit bei einem vorliegenden white failure, ist es möglich, auch den black failure hinauszuzögern, da durch eine Lokalisation der selbstheilenden Partikel in der Nähe der Grenzfläche zwischen WDS und TGO die Risse des Typs III und IV (vgl. Kapitel 2.2.3, Abbildung 2.10) geschlossen werden können.

2.4 MoSi₂ als Hochtemperatur-Werkstoff

Molybdändisilizid findet vor allem im Bereich der Heizleiter Anwendung, da es durch seine Temperaturbeständigkeit Belastungen von bis circa 1650 °C tolerieren kann [104-107]. Diese hohe Belastungsgrenze ist auf die Bildung einer vor Oxidation schützenden Siliziumoxidschicht zurückzuführen [108, 109]. Zusätzliche Anwendungsgebiete sind: Schmelztiegel für die Glasherstellung, als Glühkerzen in Dieselmotoren, Gasbrenner, Elektroniklemente, Thermoelement-Schutzrohre und ebenso Gasturbinen [104, 106, 110, 111]. Die Herstellung von MoSi₂ wurde für verschiedene Prozesse in [112-114] beschrieben und soll im Folgenden nicht weiter diskutiert werden, da die in dieser Arbeit verwendeten Pulver kommerziell erworben wurden.

2.4.1 Phasenzusammensetzungen des Werkstoffsystems Mo-Si

Das binäre System Mo-Si besitzt mehrere bei Raumtemperatur stabile Phasen. Das Phasendiagramm zeigt die Bereiche, in denen diese Phasen vorliegen, und dass es bei der Erwärmung von MoSi₂ zu einer Phasenumwandlung von tetragonalem MoSi₂ (auch α -MoSi₂) zum hexagonalem MoSi₂ (auch β -MoSi₂) kommt (s. Abbildung 2.13).

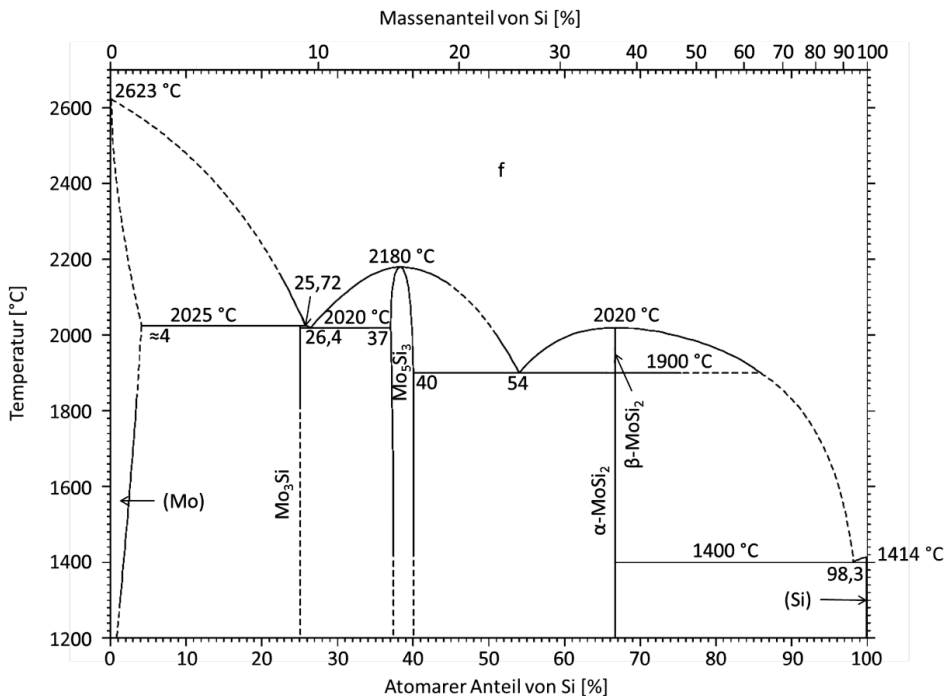


Abbildung 2.13: Phasendiagramm des Systems Mo-Si (nach [103])

Da MoSi_2 nur bei stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt, ist eine kleine Änderung im Stoffmengenanteil an Si ausreichend, um die gewünscht Phase durch eine andere zu verunreinigen. Besonders für das Plasmaspritzen kann dies aufgrund von Oxidationsreaktionen von Si oder Mo und durch das mögliche Evaporieren von Materialien einen enormen Einfluss haben. Die Eigenschaften der einzelnen Phasen sind hochgradig unterschiedlich und werden im Folgenden kurz erläutert.

Mo_3Si tritt bei stöchiometrischer Zusammensetzung einphasig in einer kubische Elementarzelle auf (Abbildung 2.14, a)). Der Schmelzpunkt liegt bei circa 2025 °C. Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient, welcher die thermische Spannung in der Schicht beeinflusst, liegt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100 °C bei $6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [115]. Oxidationsversuche mit Mo_3Si bei 1500°C zeigten einen Massenverlust, der auf die Bildung von MoO_3 zurückgeführt werden kann, welches bei diesen Temperaturen in der Gasphase vorliegt und somit abdampfen kann [116].

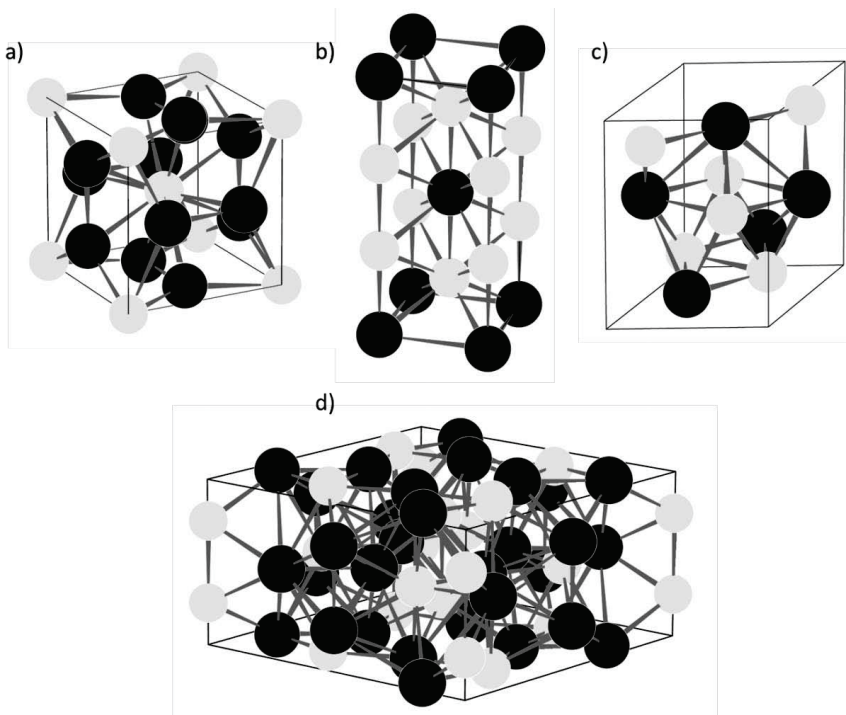


Abbildung 2.14: Kristallstruktur der im Werkstoffsystem Mo-Si vorkommenden Verbindungen, schwarz = Mo, hellgrau = Si, a) Mo_3Si , b) $\alpha\text{-MoSi}_2$, c) $\beta\text{-MoSi}_2$, d) Mo_5Si_3

Mo_5Si_3 besitzt eine tetragonale Einheitszelle (Abbildung 2.14, d)) und liegt im Gegensatz zu Mo_3Si in einem Bereich von 37 % – 40 % des Stoffmengenanteils an Si stabil vor, so dass leichte Veränderungen in der Zusammensetzung ohne die Formung einer zweiten Phase möglich sind. Die Schmelztemperatur liegt mit 2180 °C am höchsten im Vergleich zu den anderen möglichen Phasen des Systems [103]. Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient

liegt mit $6,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ etwas oberhalb von dem des Mo_3Si . Das Elastizitätsmodul ist aufgrund der Zusammensetzung abhängig von der Belastungsrichtung innerhalb des Kristallgitters [117]. Mo_5Si_3 besitzt eine hohe Kriechbeständigkeit, was je nach Anwendungsgebiet von Vorteil sein kann. In einer WDS führen Kriechprozesse jedoch zum Abbau von Spannungen, weshalb in diesem Fall eine hohe Kriechfestigkeit von Nachteil sein kann.

$\alpha\text{-MoSi}_2$ liegt bis zu einer Umwandlungstemperatur von 1900°C in tetragonaler Form vor (Abbildung 2.14, b)). Dabei ist der Homogenitätsbereich auf die stöchiometrische Zusammensetzung beschränkt [103]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt bei 1200°C $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist entsprechend höher als für Mo_3Si und Mo_5Si_3 [111]. Damit ist der thermische Ausdehnungskoeffizient nur geringfügig niedriger als der von YSZ ($10\text{-}11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [118]). Durch die Möglichkeit des Gleitens entlang verschiedener Gleitebenen des Kristallgitters ist es möglich, dass Spannungen im MoSi_2 relaxiert werden. Die Wärmeleitfähigkeit liegt bei 1000°C bei $30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, was um mehr als den Faktor 10 größer ist, als die thermische Leitfähigkeit von dichtem YSZ [53, 119].

$\beta\text{-MoSi}_2$ wird durch die Phasenumwandlung von $\alpha\text{-MoSi}_2$ bei Temperaturen über 1900°C gebildet. Es besitzt ein hexagonales Kristallgitter (Abbildung 2.14, c)) und wird häufig aufgrund der schnellen Abkühlprozesse in plasmagespritzten Schichten gefunden. Da es sich um eine nur in der Hochtemperatur stabile Phase handelt, sind die für MoSi_2 angegebenen Eigenschaften meist auf das $\alpha\text{-MoSi}_2$ bezogen. Der Unterschied zwischen $\alpha\text{-}$ und $\beta\text{-MoSi}_2$ besteht in der Stapelfolge der Atomlagen, jedoch sind dieselbe Menge an Atomen in einer Einheitszelle enthalten und auch das Zellvolumen der beiden Kristallgitter ist bezogen auf eine Formeleinheit MoSi_2 identisch [120].

2.4.2 Plasmaspritzen von MoSi_2

Durch das Spritzen von MoSi_2 mittels VPS können dichte Schichten erzeugt werden, die eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen [121, 122]. Durch den Wechsel zum APS-Prozess entstehen jedoch, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, Oxidphasen, und es kommt zu einer Änderung der Phasenzusammensetzung des gespritzten MoSi_2 -Pulvers. Untersuchungen von MoSi_2 -Partikeln im Plasma zeigten, dass es zu einer Umwandlung des MoSi_2 von der $\alpha\text{-}$ in die $\beta\text{-}$ Phase kommt. Die $\beta\text{-}$ Phase bleibt aufgrund des schnellen Abkühlprozesses nach dem Aufenthalt im Plasma erhalten. Zusätzlich kommt es zu einer Zersetzung des Materials und zur Bildung der Mo-reicheren Phasen Mo_5Si_3 und Mo_3Si [123]. Diese Mo-reichen Phasen konnten in den mittels APS erhaltenen Schichten nachgewiesen werden [124, 125]. Durch milde Spritzparameter (niedrigere Temperatur des Plasmagases) wurde die Phasenumwandlung und Zersetzung reduziert, jedoch war eine Eliminierung dieses Effektes nicht möglich [125, 126]. Den größten Einfluss auf die Zersetzung des Materials hat die Größe der genutzten MoSi_2 -Partikel. So konnte durch eine Erhöhung des Partikeldurchmessers die in der Schicht abgeschiedene Menge an Mo_5Si_3 gesenkt werden [127]. Auch mit Hilfe des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens (high velocity oxygen fuel spraying; HVOF) oder durch die Nutzung von Ar-geschütztem APS konnte die Oxidation des Si und somit die Bildung von Mo_5Si_3 nicht umgangen werden [101, 116, 128].

2.4.3 Integration von Al und B in MoSi₂

Der in Kapitel 2.3 vorgestellte Mechanismus zur Selbstheilung der WDS beinhaltet die Ummantelung der Partikel mit Al₂O₃. Eine Ummantelung vor dem Spritzprozess ist nicht empfehlenswert, da diese durch die Verformung beim Auftreffen des Partikels auf das Substrat aufbrechen würde. Aus diesem Grund soll kein reines MoSi₂ in die Schicht eingefügt werden, sondern MoSi₂ mit zulegiertem Aluminium (Al). Zusätzlich haben Untersuchungen gezeigt, dass die Integration von Bor (B) in MoSi₂ einen positiven Effekt auf den Heilungsprozess hat [99]. Bei der Nutzung von mit Bor versetztem Mo₅Si₃ als Oxidationsschutzschicht konnte gezeigt werden, dass durch die Integration von B die Oxidationsbeständigkeit um einen Faktor von 5 verbessert wird [129]. B lagert sich im Mo₅Si₃ ein, indem es Gitterplätze von Si einnimmt. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindung ist Mo₅SiB₂ [130].

Durch das Hinzufügen von Al wird Si im Kristallgitter substituiert. Dabei kommt es zur Bildung von Mo(Si_{1-x}Al_x)₂, welches in der für β -MoSi₂ typischen hexagonalen Phase vorliegt. Bei einer Integration von x=0,1 kommt es bereits zur Bildung der hexagonalen Phase parallel zur tetragonalen α -MoSi₂. Ab einem Stoffmengenanteil von x=0,2 bildet sich keine tetragonale Phase, sondern nur die hexagonale Phase wird gebildet. Ab einem Anteil von x=0,5 wird zusätzlich eine orthorhombische Phase gebildet, welche sich in der Verbindung Al₁₃Mo₁₀Si₇ widerspiegelt [131]. Die Bildung der hexagonalen Phase bei der Integration von Al in Höhe von x=0,1 bis x=0,4 ist auf eine geringe Änderung im Ladungszustand des Mo zurück zu führen, wodurch Al stärker gebunden wird als Si [132]. Der Ausdehnungskoeffizient für die hexagonale Phase unterliegt nur geringen Variationen in Abhängigkeit von der Menge an Al, die ins Kristallgitter eingebaut wird, und liegt im Temperaturbereich von 298 bis 1723 K zwischen $9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [131]. Im Vergleich zum α -MoSi₂ liegt somit der thermische Ausdehnungskoeffizient näher an dem des YSZ. Weitere Untersuchungen zu dem Phasensystem Mo-Si-Al sind in [131-134] beschrieben.

Durch die Zugabe von Al wird die Oxidationsbeständigkeit des MoSi₂ verbessert, da zusätzlich zu einer SiO₂-Schicht ebenfalls eine Al₂O₃-Schicht gebildet wird. Diese soll vor der SiO₂-Schicht gebildet werden und somit die Oxidation des im Inneren der Ummantelung liegenden Si verlangsamen. Dennoch tritt innerhalb des MoSi₂ eine Verarmung an Si und Al auf, ähnlich zu der Verarmung, die bei der Bildung der TGO in der HVS zu beobachten ist [124, 135, 136]. Weiterhin bildet sich durch die Oxidationsprozesse Mo₅Si₃, was zu einer Porositätsbildung im Material führen kann [137].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Der Prozess des APS wurde bereits in Kapitel 2.1.1 erläutert.

Die für die vorliegende Arbeit erstellten Beschichtungen wurden am Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) mit einer MultiCoat APS-Anlage hergestellt. Als Plasmagasbrenner wurde der Dreikathoden-Brenner Triplex Pro 210, welcher auf einem Sechs-Achsen-Roboter befestigt war, verwendet. Die Zyklierproben wurden zuvor mittels VPS mit einer HVS beschichtet. Genutzt wurde ein F4 Plasmagasbrenner (gesamte Ausrüstung von Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz).

Bei Proben, welche zur Optimierung der Beschichtungsparameter hergestellt wurden, wurde VA-Stahl als Substrat verwendet. Dieser wurde vor der Beschichtung mittels Sandstrahlen aufgeraut, um eine Verklammerung der WDS mit dem Substrat zu gewährleisten. Als Substratmaterial für die Zyklierproben wurde einerseits Inconel 738 und andererseits Hastelloy X verwendet. Die Hastelloy X-Substrate wurden im SAMBA Projekt als Standardsubstrat genutzt. Tabelle 3.1 zeigt die Zusammensetzung der jeweiligen Werkstoffe. Inconel 738 besitzt bei 500 °C einen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient von Hastelloy X liegt bei einer Temperatur von 538 °C bei $15,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [138].

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der verwendeten Substratwerkstoffe [138].

Substrat	Ni [%]	Cr [%]	Co [%]	Ti [%]	Al [%]	W [%]	Nb [%]	Mo [%]	C [%]	Zr [%]	B [%]	Ta [%]	Fe [%]
Inconel 738	61,5	16	8,5	3,4	3,4	2,6	2	1,75	0,017	0,1	0,01	-	-
Hastelloy x	50	21	1	-	-	1	-	9	0,1	-	-	-	18

Für die später in Kapitel 4 diskutierte Vergleichsschicht aus YSZ wurde für die Ofenzyklierproben Amdry 365 als HVS verwendet. Für die Herstellung von Zyklierproben für den Gradiententest von YSZ Schichten und für Zyklierproben der selbstheilenden WDS-Systeme wurde außerdem Amdry 386 verwendet. Die Zusammensetzung der beiden Materialien findet sich in Tabelle 3.2. Das Amdry 386-Pulver wurde mit Hilfe einer optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Da die Beschichtungen mit Amdry 365 extern erfolgten, kann für dieses Pulver nur die Zusammensetzung gemäß den Herstellerangaben angegeben werden. Für alle Proben, die speziell innerhalb des Projektes für die Ofenzyklisierung hergestellt wurden, wurde für die selbstheilenden Schichten wie bei den YSZ Vergleichsschichten eine HVS aus Amdry 365 genutzt.

Tabelle 3.2: Massenanteile der chemischen Zusammensetzung der Pulver zur Herstellung der HVS für Amdry 365 gemäß den Herstellerangaben und für Amdry 386 mittels ICP-OES-Analyse ermittelte Werte.

Pulver	Ni [%]	Co [%]	Cr [%]	Al [%]	Y [%]	Hf [%]	Si [%]	Andere [%]
Amdry 365	Rest	18,0-28,0	13,0-21,0	10,0-15,0	0,1-0,8	-	-	≤ 5,0
Amdry 386	44,3	20,5	15,5	12,4	0,76	0,31	0,56	< 6,0

Das verwendete YSZ-Pulver wurde von der Firma HC Starck GmbH, Goslar, Deutschland erworben. Es handelte sich um ein agglomeriertes und gesintertes Pulver mit einem durchschnittlichem Partikeldurchmesser von $d_{50} = 60,9 \mu\text{m}$. Die Zusammensetzung wurde mittels ICP-OES analysiert. Die Untersuchung ergab einen Massenanteil von 6,02 % Y, 1,51 % Hf, 0,72 % Al, 0,52 % Ti, 0,21 % Ca und 0,2 % Si. Die Verunreinigungen durch Fe, Mg, Na, La, und Sr lagen unterhalb eines Massenanteils von 0,1 %.

Zur Herstellung und Optimierung der selbstheilenden Schichten wurden verschiedene MoSi_2 -Pulver verwendet. Eine genauere Übersicht der Pulver wird in Kapitel 3.2 gegeben.

Für die Herstellung von selbstheilenden Schichten wurde ein spezielles Injektionsverfahren entwickelt, bei dem das MoSi_2 -Pulver an einem in axialer Richtung vom Brenner entfernten zweiten Punkt injiziert wurde. Hierfür wurde ein spezieller Injektionshalter gefertigt, bei dem die Injektionsdistanz (I) und die Injektionstiefe im Verhältnis zur Plasmastrahl-Achse (d) eingestellt werden konnte (Abbildung 3.1). In dieser Arbeit wurde die Injektionstiefe konstant bei 20 mm gehalten und nur die Injektionsdistanz (ID) variiert.

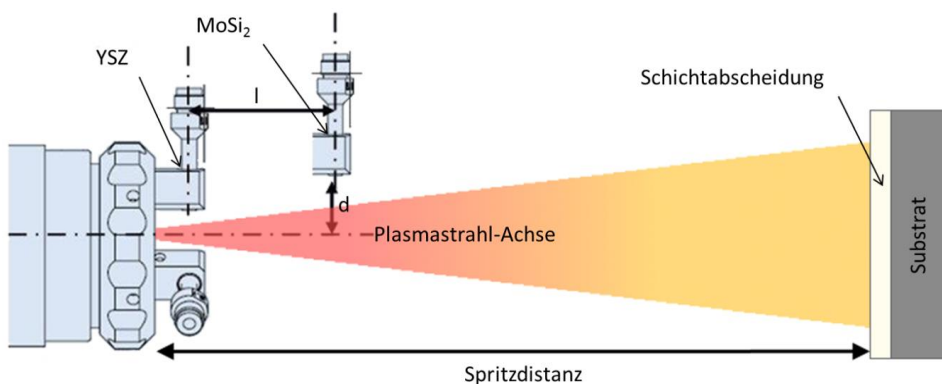


Abbildung 3.1: Prinzip der Doppelinjektion

Je nach verwendetem MoSi_2 -Pulver wurden verschiedene Pulverförderer genutzt. Die Förderung von größerem Pulver ($d_{50} > 15 \mu\text{m}$) mit guten Fließeigenschaften wurde mit denen am Institut

standardmäßig verwendeten TWIN 120 A oder TWIN 120 AH Pulverförderern von Oerlikon Metco durchgeführt. Bei der Verwendung von feinerem, nicht fließfähigem Pulver wurde ein C60 Pulverförderer der gleichen Firma genutzt, der speziell auf die Förderung feiner Pulver ausgelegt war, da die Förderrille gezahnt war und somit das Pulver besser aufgenommen werden konnte.

Für die Optimierung der Prozessparameter wurden hauptsächlich die Stromstärke, die Spritzdistanz (SD) und die Injektionsdistanz (ID) untersucht. Teilweise wurde jedoch auch die Plasmagaszusammensetzung und die Probenkühlung verändert. Die jeweiligen Spritzbedingungen für die in Kapitel 5 vorgestellten Schichten werden aufgrund von einer höheren Übersichtlichkeit in den jeweiligen Unterkapiteln vorgestellt.

3.2 Verwendete MoSi₂-Pulver

Eine Übersicht der verwendeten Pulver findet sich in Tabelle 3.3. Alle verwendeten Pulver wurden zur Vereinfachung mit einer Kurzbezeichnung versehen, die im Folgenden verwendet wird.

Tabelle 3.3: Übersicht der verwendeten MoSi₂-Pulver.

Kurzbezeichnung	Massenanteil Al [%]	Massenanteil B [%]	Hersteller	Vorbehandlung	Partikelgröße d ₅₀ [µm]
MoSi ₂ -Pulver A	-	-	HC Starck	Keine	6,4
MoSi ₂ -Pulver B	-	-	HC Starck	Keine	45
MoSi ₂ -Pulver C	2	2	ChemPur	Keine	15
MoSi ₂ -Pulver D	6	2	READE	Keine	12
MoSi ₂ -Pulver E	6	2	READE	2 x Windsichten	20
MoSi ₂ -Pulver F	6	2	ChemPur	Windsichten	28
MoSi ₂ -Pulver G	6	2	ChemPur	Windsichten	33
MoSi ₂ -Pulver H	12	2	ChemPur	Windsichten	37
MoSi ₂ -Pulver I	12	2	ChemPur	3 x Windsichten	33

Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Pulver ist in den folgenden Unterkapiteln gegeben.

3.2.1 MoSi₂-Pulver

Es wurden zwei verschiedene MoSi₂ Pulver, ohne Dotierung mit zusätzlichen Elementen, zur Herstellung von Schichten mittels APS-Prozess verwendet. Die beide Pulver der Firma HC Starck besaßen einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_{50} = 6,4 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver A) und $d_{50} = 45 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver B). Die Partikelgrößenverteilung wurde für beide Pulver gemessen (Abbildung 3.2).

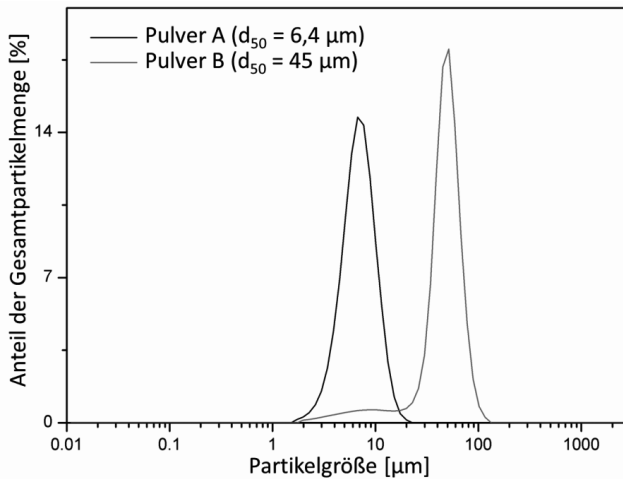


Abbildung 3.2: Partikelgrößenverteilung der verwendeten MoSi₂-Pulver ohne Zusatz weiterer Elemente.

Die Partikelgrößenverteilung zeigte für das feinere Pulver (MoSi₂-Pulver A) eine schmale Verteilung der Partikeldurchmesser, was vorteilhaft für den Spritzprozess ist, da die Größe der Partikel den Grad des Aufschmelzens bestimmt. Das gröbere Pulver (MoSi₂-Pulver B) zeigte eine leicht bimodale Verteilung, wobei der Anteil an feinen Partikeln sehr gering war, und keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten ausüben sollte.

Beide Pulver wurden mittels XRD-Analyse auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass beide Materialien aus fast reinem α -MoSi₂ bestanden. Alle weiteren detektierten Phasen wie Si und SiO₂ lagen in so geringen Mengen vor, dass sie vernachlässigt werden konnten.

In beiden Pulvern war die Partikelform sehr unregelmäßig, da es sich um ein gebrochenes Pulver handelte. Durch Bruchkanten ergab sich eine schlechte Förderbarkeit der Pulver. Die Fließfähigkeit wurde durch die unregelmäßige Form verringert, so dass beim Bewegen des Pulverbehältnisses eher ein Rutschen als ein Fließen beobachtet werden konnte.

3.2.2 MoSi₂-Pulver mit 2 % Al und 2 % B

Ein MoSi₂-Pulver mit einem Massenanteil von 2 % Al und 2 % B wurde verwendet, um den Effekt der Partikelgröße bei der Herstellung von MoSi₂-Schichten zu untersuchen. Dieses Pulver besaß eine Partikelgröße von $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ und wurde von der Firma ChemPur hergestellt (MoSi₂-Pulver C). Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch die Projektpartner der TU Delft (Abbildung 3.3).

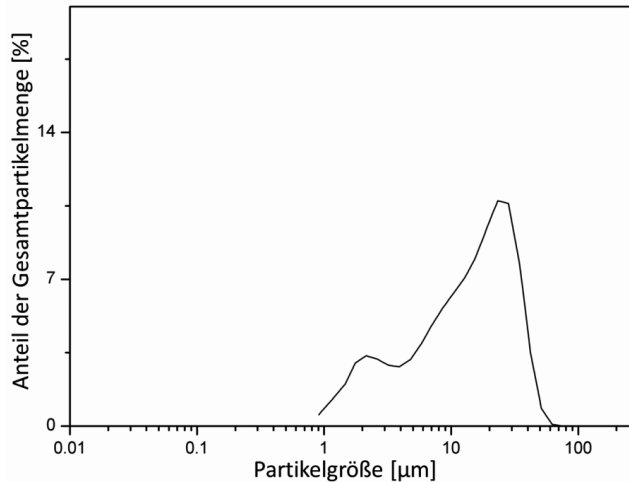


Abbildung 3.3: Partikelgrößenverteilung des verwendeten MoSi₂-Pulver C mit einem Massenanteil von 2 % Al und 2 % B (Pulver C).

Die Partikelgrößenverteilung (Abbildung 3.3) zeigt, dass eine stark bimodale Verteilung der Partikelgrößen vorlag. Das bedeutet, dass ein großer Anteil der im Pulver enthaltenen Partikel größer waren als die im Mittel angegebenen 15 μm , jedoch zusätzlich ein hoher Anteil an feineren Partikeln vorlag, deren Durchmesser weniger als 5 μm betrug. Dieser Feinanteil übte einen hohen Einfluss auf den Beschichtungsprozess aus.

Auch bei diesem Pulver handelte es sich wie bei den zuvor beschriebenen Pulvern um ein gebrochenes Material. Die Fließfähigkeit war gering, da auch in diesem Fall beim Bewegen des Pulverbehältnisses eher ein Rutschen als ein Fließen beobachtet werden konnte. Dadurch ergaben sich Probleme bei der Förderung des Pulvers.

3.2.3 MoSi₂-Pulver mit 6 % Al und 2 % B

Zwei verschiedene Pulver mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B wurden für die Herstellung von YSZ-MoSi₂-Schichten verwendet (jeweils ein Pulver der Firma READE und der Firma ChemPur). Das Pulver der Firma READE wurde im Auslieferungszustand ($d_{50} = 12 \mu\text{m}$) (MoSi₂-Pulver D) genutzt und zusätzlich wurde das Pulver von den Projektpartnern der TU Delft zweifach windgesichtet, um eine schmalere Partikelgrößenverteilung zu erhalten ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$).

(MoSi₂-Pulver E). Das von der Firma ChemPur erhaltene Pulver wurde ebenfalls windklassiert, wobei anschließend eine erste Charge des gesiebten Pulver eine Partikelgröße von $d_{50} = 28 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver F) besaß, und die zweite Charge einen Partikeldurchmesser von $d_{50} = 33 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver G). Die Partikelgrößen der windgesichteten Pulver wurden von den Projektpartnern der TU Delft analysiert.

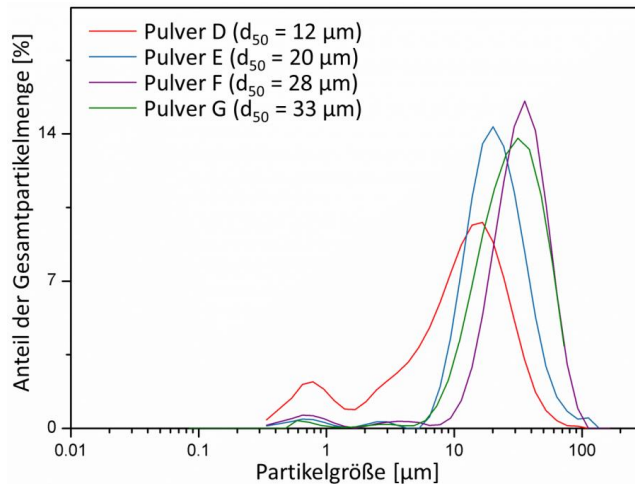


Abbildung 3.4: Partikelgrößenverteilung der verwendeten MoSi₂-Pulver mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B

Anhand der Partikelgrößenverteilung ist zu sehen, dass das von der Firma READE gelieferte Pulver im Ausgangszustand (MoSi₂-Pulver D) eine bimodale Partikelgrößenverteilung besaß, und ein großer Anteil an feinen Partikeln in dem Pulver enthalten war. Durch das Windsichten (MoSi₂-Pulver E) war es möglich, einen Großteil dieser feinen Partikel zu entfernen, jedoch waren auch im windgesichteten Pulver sowohl bei dem Pulver der Firma READE (MoSi₂-Pulver E), als auch bei den Pulvern der Firma ChemPur (MoSi₂-Pulver F und G) noch geringe Mengen an Feinanteil enthalten. Durch die schmalere Partikelverteilung waren die windgesichteten Pulver besser förderbar. Feine Partikel konnten sich nicht verkanten, was die Fließfähigkeit verbesserte.

Die chemische Zusammensetzung des Pulvers der Firma READE (MoSi₂-Pulver D und E) wurde mittels XRD-Analyse untersucht. Diese zeigt, dass das Pulver hauptsächlich aus α -MoSi₂ bestand und nur Spuren von Mo und Mo-reichen Phasen enthielt. Der Al-Gehalt dieses Pulvers wurde von den Projektpartnern Flame Spray Technologies (FST) mittels Fluoreszenzanalyse untersucht und mit einem Massenanteil von 6 % detektiert.

3.2.4 MoSi₂-Pulver mit 12 % Al und 2 % B

Zwei Chargen eines durch die Projektpartner der TU Delft windklassierten Pulvers mit einem Massenanteil von 12 % Al und 2 % B wurden ebenfalls für die Schichtherstellung verwendet. Die

erste Charge wurde einmal windgesichtet und besaß eine Partikelgröße von $d_{50} = 37 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver H). Eine zweite Charge wurde nach dreimaliger Windgesichtung in Ethanol gegeben und der auf dem Ethanol schwimmende Feinanteil abgegossen. Dadurch ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von $d_{50} = 33 \mu\text{m}$ (MoSi₂-Pulver I). Die Partikelgrößen beider Pulver wurden ebenfalls von den Projektpartnern der TU Delft analysiert.

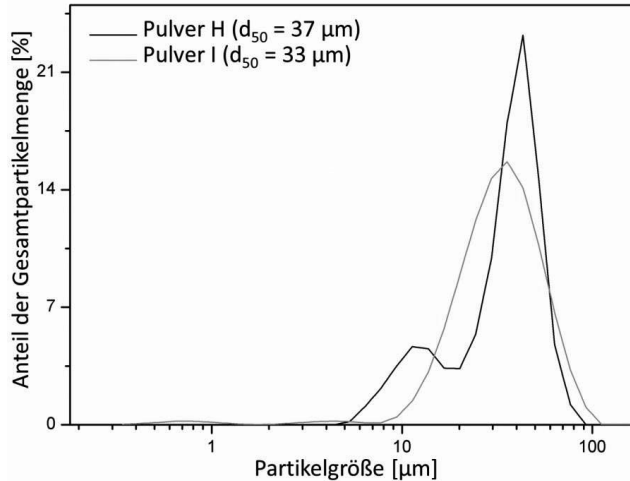


Abbildung 3.5: Partikelgrößenverteilung der verwendeten MoSi₂-Pulver mit einem Massenanteil von 12 % Al und 2 % B

Nach dem einmaligen Windsichten war in dem Pulver der ersten Charge (MoSi₂-Pulver H) noch ein Feinanteil enthalten. Dieser Feinanteil konnte durch die zuvor beschriebene Behandlung in der zweiten Charge (MoSi₂-Pulver I) eliminiert werden. Beide Pulver waren aufgrund der größeren Partikel und der Abwesenheit feiner Anteile ($< 5 \mu\text{m}$) gut förderbar.

3.3 Partikeldiagnostik mittels DPV-200 Diagnostik-System

Mit Hilfe des DPV 200 Diagnostik-Systems kann die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit während des Aufenthalts im Plasmagasstrahl bestimmt werden. Das Prinzip der Diagnostik beruht auf dem Prinzip des 2-Wellenlängen-Infrarotpyrometer-Verfahrens und der Lichtschranke (Abbildung 3.6). Am Messkopf befindet sich eine Linse, durch die ein Doppelspalt in den Plasmagasstrahl projiziert wird. Dies erzeugt zwei Lichtschranken. Die Partikelgeschwindigkeit (u_p) kann aus dem Abstand der beiden Lichtschranken ($\Delta s_{\text{Lichtschranke}}$) und der Zeitdifferenz (Δt), welche zwischen den Signalgebungen eines Partikels liegt, berechnet werden. Die Signalgebung erfolgt über zwei Fotodetektoren, welche ausgelöst werden, sobald ein Partikel die Lichtschranke durchbricht [139, 140].

$$u_p = \frac{\Delta s_{\text{Lichtschranke}}}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

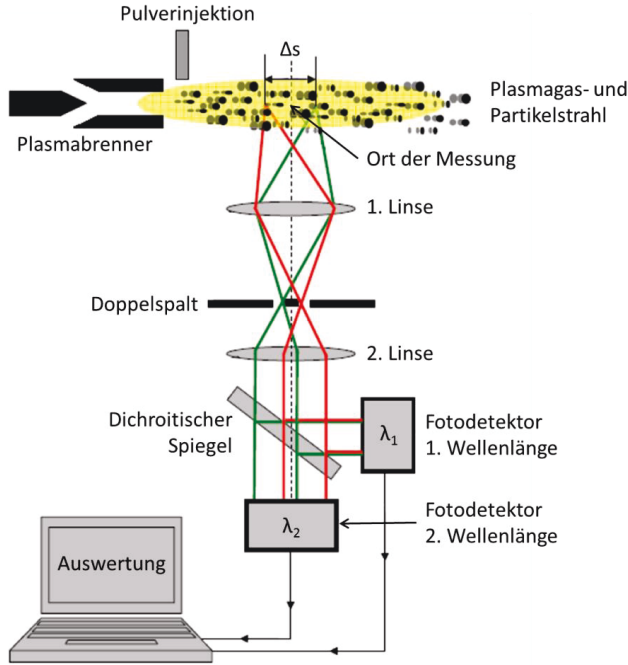


Abbildung 3.6: Prinzip des DPV 200 Diagnostik-Systems (nach [139])

Durch die Ermittlung der emittierten Strahlung, die von einem Partikel ausgeht, kann die Partikeltemperatur bestimmt werden. Dafür werden die Strahlungsenergien ($E(\lambda)$), die durch verschiedene Wellenlängen (λ) freigesetzt werden, ins Verhältnis gesetzt.

$$E(\lambda) = \frac{2h_{\text{planck}}c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h_{\text{planck}}c}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$\frac{E(\lambda_1)}{E(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^5 \cdot \frac{\varepsilon(\lambda_1) \cdot e^{\frac{h_{\text{planck}}c}{\lambda_2 k_B T}} - 1}{\varepsilon(\lambda_2) \cdot e^{\frac{h_{\text{planck}}c}{\lambda_1 k_B T}} - 1} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die Strahlungsenergie ($E(\lambda)$) ist entsprechend abhängig von der Plank-Konstante (h_{planck}), der Boltzmann-Konstante (k_B), der Lichtgeschwindigkeit (c) und der Wellenlänge (λ). Da das Prinzip davon ausgeht, dass es sich bei dem Partikel um einen grauen Strahler handelt, bei dem bei beiden Wellenlängen der gleiche Emissionsgrad ($\varepsilon(\lambda)$) vorliegt, ist das Verhältnis der Emissionsgrade ($\varepsilon(\lambda_1)/\varepsilon(\lambda_2)$) gleich eins [139-141]. Durch Umformung des Gleichungssystems kann durch die gemessenen Strahlungsenergien ($E(\lambda)$) die Temperatur des Partikels bestimmt werden. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Annahme eines grauen Strahlers besonders bei Temperaturen über 3000 K zu einem systematischen Fehler führt, weshalb das System entsprechend kalibriert werden muss [141].

Mit Hilfe des DPV-200 Diagnostik-Systems ist es zusätzlich möglich, die Partikelgröße aufgrund der Strahlungsenergie des Partikels bei einer Wellenlänge zu bestimmen. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Partikel eine sphärische bis nahezu sphärische Form besitzt. Da für diese Berechnungen der genaue Emissionsgrad der gemessenen Partikel benötigt wird, ist es notwendig, das System vor der Messung mit Hilfe eines Pulvers mit bekannter Partikelgröße zu kalibrieren [140].

Da bei diesem Messsystem die Daten für einzelne Partikel korreliert werden, bietet sich eine statistische Auswertung an. Dafür muss darauf geachtet werden, dass ausreichend Daten ermittelt wurden, um die Standardabweichung und mögliche Fehler gering zu halten [140]. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurde darauf geachtet, dass für die einzelnen Messreihen mindestens 5000 Partikel detektiert und analysiert wurden, jedoch konnte dies nicht immer gewährleistet werden, da für manche Bedingungen die Detektionsrate sehr gering war.

3.4 Materialographische Präparation

Zur Untersuchung der Schichten wurden Querschliffe senkrecht zum Substrat hergestellt. Dazu wurden die Schichten in Harz eingebettet, wobei dies in einem Vakuumimprägniergerät Cast N' Vac der Firma ITW Test & Measurement GmbH, Düsseldorf, Deutschland, durchgeführt wurde. Durch das Einbetten im Vakuum wird der Infiltrationsgrad von Poren erhöht, wodurch es in der weiteren Präparation zu weniger Schichtausbrüchen kommt. Nach dem Einbetten wurde überschüssiges Material mit einer Brillant Säge (ATM GmbH, Mammelzen, Deutschland) entfernt. Die Proben wurden mit einer Schleifmaschine Saphir 500 (ATM GmbH, Mammelzen, Deutschland) unter stufenweiser Reduzierung der Körnung (80er, 120er, 240er, 400er, 800er, 1200er und 4000er Körnung) mit Si-C Schleifpapiers (Cloeren Technology GmbH, Wegberg, Deutschland) bis zur gewünschten Tiefe abgeschliffen. Zum Polieren der Proben wurden Einzelprobenbeweger des Typs MiniMet1000 (ITW Test & Measurement GmbH, Düsseldorf, Deutschland) verwendet. Die Proben wurden dabei auf perforierten Fasertüchern in einer Diamantsuspension mit 3 µm oder 1 µm Partikelgröße rotiert. Proben, die kein MoSi₂ enthielten, wurden zusätzlich mit einer SiO₂-Suspension poliert, um eine glattere Oberfläche für die Analyse zu erzeugen. Dieser letzte Schritt wurde für Proben mit MoSi₂ nicht durchgeführt, da das in der Suspension enthaltene Si die Analysen der Probe mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verfälschen und somit den detektierten Si-Gehalt höheren könnte.

3.5 Schichtcharakterisierung

3.5.1 Physikalische Untersuchungen

Quecksilberporosimetrie

Für die Quecksilberporosimetrie wurden frei stehende Schichten benötigt, also Schichten ohne Substrat. Um diese zu erhalten wurde die Beschichtung auf Stahl durchgeführt. Die Proben lagerten über Nacht in konzentrierter Salzsäure, wodurch es zu einer Korrosion des Stahls kam

und sich die Schicht vom Substrat löste. Um Reste der Salzsäure zu entfernen, wurde die Schicht in Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Durch die Quecksilberporosimetrie können Porenweitenverteilungen im Bereich von Makro- und Mesoporen (0,8 nm bis 170 μm) bestimmt werden. Gleichzeitig werden Informationen zur Porengrößenverteilung, zum Porenvolumen und zur scheinbaren und wahren Dichte erhalten. Grundlage der Messung ist die Intrusion des Quecksilbers in ein poröses System unter Druck, wobei das Quecksilber eine nicht benetzende Flüssigkeit darstellt. Dabei kann der Porendurchmesser der mit Quecksilber gefüllten Pore (d_Q) durch die Washburn-Gleichung (Gl. 3.4) über dem angelegten Druck (p) berechnet werden [142].

$$d_Q = \frac{-2\gamma_{Hg} \cos \theta_{HG}}{p} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Der Durchmesser ist entsprechend abhängig von der Oberflächenspannung des Quecksilbers (γ_{Hg}), dem Druck (p) und dem Benetzungswinkel (θ_{HG}). Die Oberflächenspannung von Quecksilber beträgt 0,465 $\frac{\text{N}}{\text{m}}$ bei 20 °C [143] und der Benetzungswinkel liegt bei circa 130 °, ist jedoch abhängig von der Haftfestigkeit [144]. Aus dem Porendurchmesser kann anschließend das spezifische Porenvolumen ($V_{\text{spez.}}$) berechnet werden, welches zusammen mit der theoretischen Materialdichte (ρ_0) die offene Porosität bestimmt [145].

$$\Phi = \frac{100}{1 + \frac{1}{V_{\text{spez.}} \cdot \rho_0}} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Wichtig ist, dass während der Messung ein Gleichgewicht bei der Füllung der Poren herrscht, was bedeutet, dass die Genauigkeit der Ergebnisse von der Geschwindigkeit des Druckaufbaus abhängt. Die zur Messung verwendeten Geräte, ein PASCAL 140 und ein PASCAL 440 (Thermo Scientific GmbH, Braunschweig, Deutschland), steuerten den Druckaufbau automatisch und in Abhängigkeit vom realen Porensystem. Das PASCAL 140 wurde für Messungen innerhalb des Druckbereiches von 0,01 bis 400 kPa und das PASCAL 440 für Druckbereiche bis 400 MPa genutzt. Da bei hohen Drücken die Dichtigkeit der Apparatur teilweise nicht ausreichend sein kann, sind die erhaltenen Ergebnisse für besonders kleine Porenradien (<10 nm) kritisch zu beurteilen [142].

Röntgenbeugung

Die chemische Zusammensetzung der Schichten nach dem Spritzen und von verwendeten Pulvern konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction, XRD) bestimmt werden. Dabei wird die Beugung eines Röntgenstrahls am Kristallgitter in Abhängigkeit des Einfallswinkels (θ) gemessen. Diese Beugung wird auch Bragg-Reflexion genannt [146, 147].

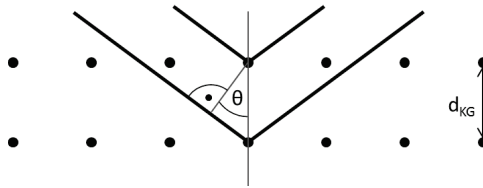


Abbildung 3.7: Darstellung der Bragg-Reflexion

Die Stärke der Beugung ist abhängig von der Distanz der einzelnen Atomlagen im Gitter (d_{KG}) und ist für einzelne Gitteratome sehr klein. Durch die Beugung an mehreren Atomen kann es zu destruktiver oder konstruktiver Interferenz der einzelnen Signale kommen. Um eine konstruktive Interferenz zu erhalten, muss der Gangunterschied ($2 \cdot d \cdot \sin \theta$) einem ganzzahligen Vielfachen (n) der Wellenlänge (λ) entsprechen, was auch als Bragg-Gleichung (Gl. 3.6) bezeichnet wird [146, 147].

$$2 \cdot d_{KG} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Bei der Röntgenstrukturanalyse wird eine definierte Wellenlänge in einem definierten Winkel auf die Probenoberfläche geleitet. Bei materialspezifischen Einfallswinkeln kommt es somit zu einer konstruktiven Interferenz, durch die die Distanz der Atomlagen berechnet werden kann. Aufgrund von Symmetrien im Kristallgitter treten bei mehreren Winkeln verschieden starke Interferenzen auf, was zu einem materialcharakteristischen Diffraktogramm führt. Das erhaltene Diffraktogramm kann mit bekannten Werten verglichen werden, wodurch die Zusammensetzung des Materials ermittelt wird. Zusätzlich ist es möglich, mit Hilfe der erhaltenen Reflexsignale im Diffraktogramm die quantitative Zusammensetzung fest zu stellen. Dazu wird die Reflexhöhe verwendet, wobei die Kombination der Reflexhöhe und der Reflexposition eine präzise Aussage über die Materialzusammensetzung erlaubt, da ebenso die Gitterparameter berechnet werden können. Eine quantitative XRD-Analyse wird meistens über eine Rietveld-Analyse durchgeführt. Eine Messung der Eigenspannung in einem Material ist durch die Kippung der Probe während des Messprozesses möglich. Weichen die erhaltenen Reflexpositionen von denen der ungekippten Probe ab, so ist dies ein Zeichen für Spannungen [147]. Diese Spannungsmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht genutzt.

Da eine quantitative Auswertung von XRD-Daten sehr zeitaufwendig ist und nicht für jede analysierte Schicht durchgeführt werden konnte, wurde ein Vergleich der Reflexhöhen verwendet, um Schichten zu vergleichen. Dabei muss beachtet werden, dass nur sehr ähnliche Schichten mit einer ähnlichen Mikrostruktur auf diese Weise verglichen werden konnten. Dabei wurden eindeutig zuordenbare Reflexe in ihrer Intensität verglichen, um eine Aussage über das quantitative Verhältnis der jeweiligen Phase in der Schicht treffen zu können. Die Ergebnisse dieses Vergleichs müssen immer ins Verhältnis zu einer anderen Phase gesetzt werden.

Für die Analyse mittels XRD wurde ein D4 Endeavour (Bruker, Karlsruhe, Deutschland) genutzt. Zur Röntgenstrahlenerzeugung kam eine Cu-Anode zum Einsatz, wobei die $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung für die Untersuchungen genutzt wurde. Das Standard-Messprogramm verwendete eine Schrittweite von $0,02^\circ$ in 2θ mit 0,75 Sekunden Messzeit pro Schritt im Bereich von 10° - 80°

in 2 θ . Für genauere Messungen zur Detektierung von Substanzen, die nur in geringen Mengen im Material vorhanden waren, wurde die Messzeit pro Schritt erhöht, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Die Analyse der erhaltenen Daten erfolgte mit Hilfe des Programms X'Pert HighScore Plus unter Verwendung der PDF-2 (Powder Diffraction File) Datenbank des ICDD (International Center for Diffraction Data) von 2010.

Die XRD-Analyse besitzt einige Limitierungen. So können nur kristalline Stoffe detektiert werden, da in amorphen Strukturen eine Beugung des Röntgenstrahls nicht auftritt. Zusätzlich ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung limitiert. Bei dickeren Systemen werden circa nur die ersten 10 μm analysiert, wobei die Eindringtiefe zusätzlich vom Material abhängig ist. Da WDS-Systeme jedoch meist eine Dicke von mehreren 100 μm aufweisen, wird ein großer Teil der Schicht nicht untersucht [146, 147].

3.5.2 Mikroskopische Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopie

Durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist es möglich, Proben genauer auf ihre Mikrostruktur und ihre Zusammensetzung hin zu analysieren. Dabei wird ein Elektronenstrahl, auch Primärelektronenstrahl (PE-Strahl) auf die zu untersuchende Probe beschleunigt, wodurch es zur Bildung von Sekundärelektronen (SE), Rückstreuerelektronen (RE), Augerelektronen (AE) und charakteristischer Röntgenstrahlung kommen kann. Zusätzlich ist es möglich, dass sichtbares Licht erzeugt wird, auch Kathodolumineszenz (KL) genannt [148].

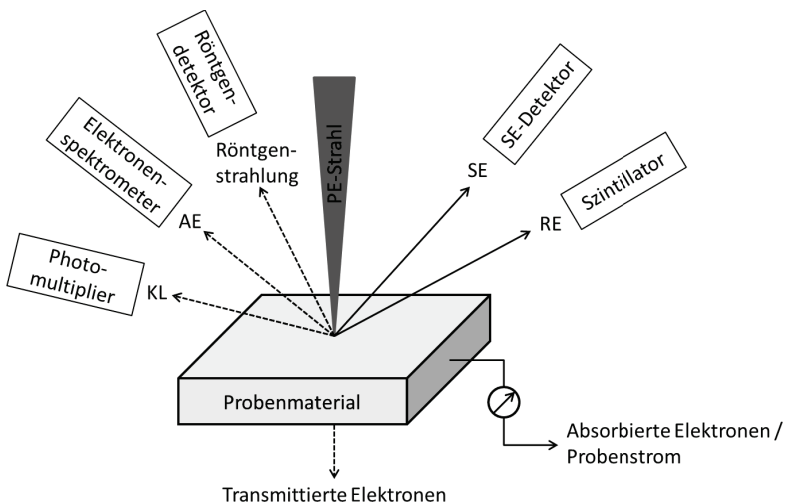


Abbildung 3.8: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Primärelektronenstrahl und Probenmaterial im REM (nach [148])

Bei der Erzeugung von SE kommt es zu einer unelastischen Streuung der PE, wodurch Elektronen aus der Atomhülle herausgeschlagen werden. Bei diesem Prozess verlieren die Elektronen einen Teil ihrer Energie. Durch das Anlegen einer Saugspannung an den SE-Detektor können die erzeugten SE gesammelt und ausgewertet werden. Dabei wird das Verhältnis zwischen freigesetzten SE und PE, auch Sekundärelektronenausbeute genannt, berechnet. Je höher die Sekundärelektronenausbeute ist, umso heller werden die Flächen im erzeugten Bild dargestellt. Die Sekundärelektronenausbeute ist dabei abhängig vom Winkel zwischen Probenoberfläche und PE-Strahl, weshalb die SE hauptsächlich für die Ermittlung der Topographie genutzt werden. Ein Abschattungseffekt für Flächen, die vom Detektor abgewandt liegen, kann durch die bereits erwähnte Saugspannung verhindert werden [148].

RE werden durch die elastische Streuung von PE erzeugt. Dabei setzen Elemente mit hoher Ordnungszahl mehr RE frei als Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen. Die Rückstreuerelektronenausbeute ist entsprechend abhängig von der mittleren Ordnungszahl des Materials, welches untersucht wird. Besitzt das Material eine hohe mittlere Ordnungszahl, so erscheint es im erzeugten Bild heller als ein Material mit niedriger mittlerer Ordnungszahl [148].

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Dabei werden Elektronen mit einer hohen Energie auf die Probe beschleunigt. Ist die Energie ausreichend hoch, schlagen die beschleunigten Elektronen in den Atomen Elektronen aus den inneren Schalen heraus. Diese Leerstellen werden anschließend von Elektronen aus höheren Schalen besetzt. Dabei kommt es zu einer Energiefreisetzung, da die Elektronen in den äußeren Schalen des Atoms eine höhere Energie besitzen, als die Elektronen der inneren Schalen. Die freigesetzte Röntgenstrahlung ist spezifisch für die jeweiligen Atome und für den jeweiligen Übergang in Abhängigkeit der inneren und äußeren Schale. Die in der EDX untersuchte Röntgenstrahlung ergibt sich aus der durch die Übergänge erzeugten Röntgenstrahlung und aus der kontinuierlichen Röntgenstrahlung des Materials. Die kontinuierliche Röntgenstrahlung entsteht durch das Abbremsen von Elektronen im Inneren des Materials an der Atomhülle. Dies führt dazu, dass im EDX-Spektrum ein Rauschen auftritt, aus dem die spezifischen Übergangssignale als Messspitzen deutlich hervortreten [148].

Weitere Arten der Wechselwirkung zwischen PE-Strahl und Probe wurden in der vorliegenden Arbeit nicht zur Analyse verwendet.

Bei dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop handelte es sich um ein Zeiss Ultra55 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) mit einer EDX-Einheit INCAEnergy355 (Oxford Instruments, Abingdon, England). Zusätzlich wurde zur Analyse der Mikrostruktur ein Hitachi TM3000 (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Deutschland) genutzt. Einige Proben wurden am Partnerinstitut für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) mit einem Rasterelektronenmikroskop Merlin (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) analysiert. Das untersuchte Material muss leitend sein, um analysiert werden zu können. Da die verwendeten Werkstoffe keine leitenden Eigenschaften besaßen, die ausreichend für die REM-Analyse waren, wurden die Proben zuvor mit einer dünnen Platin Schicht besputtert. Zusätzlich wurde ein Kupferband auf der Probe befestigt, um einen Kontakt mit dem leitenden Probenstisch herzustellen.

Konfokales Lasermikroskop

Eine weitere Möglichkeit der mikroskopischen Probenuntersuchung ist die Verwendung eines konfokalen Lasermikroskops. Dabei wird das Prinzip der Laser-Konfokal-Technologie zusammen mit einem schnellen X-Y-Scanner verwendet [149].

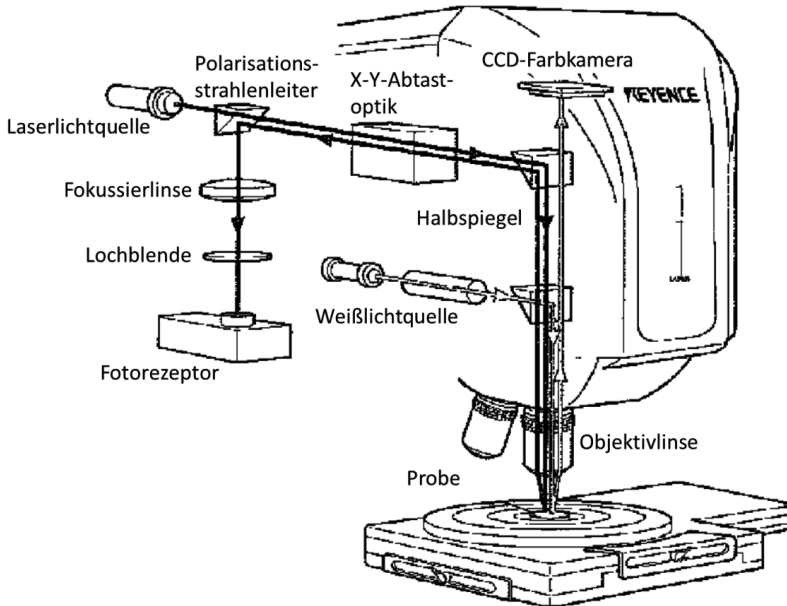


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau und Funktionsweise des konfokalen Lasermikroskops VK 9710 (nach [145])

Die Probe wird bei diesem Verfahren mit einem Laserlicht abgetastet. Dieses Licht wird zuerst polarisiert und anschließend über Halbspiegel auf die Probe gelenkt. Die Objektivlinse bestimmt die Vergrößerung, bei der die Oberfläche analysiert wird. Das von der Probe zurückgestrahlte Licht wird nach erneuter Umleitung über mehrere Halbspiegel durch eine Linse fokussiert, bevor es von einem Fotorezeptor aufgefangen wird. Vor diesem Fotorezeptor befindet sich eine Lochblende, die dazu dient, jegliches Licht zu absorbieren, das nicht im Brennpunkt der Objektivlinse liegt. Dadurch können Änderungen im Brennpunkt gemessen werden, was als Höheninformation ausgewertet werden kann. Der X-Y-Scanner ermöglicht es, die Probe zweidimensional abzutasten. Eine Information über das Tiefenprofil der Probe kann ermittelt werden, da mehrere Ebenen in Z-Richtung analysiert werden können. Dabei wird die Objektivlinse entlang der Z-Achse verschoben, und die Probe mit dem X-Y-Scanner erneut abgetastet. Dieser Vorgang kann mehrfach hintereinander durchgeführt werden, bis die gewünschte Tiefe der Probe erreicht ist. Zusätzlich zu der Analyse mittels Laserlicht wird ein Lichtbild über eine CCD-Farbkamera aufgenommen. Dabei wird Licht aus einer Weißlichtquelle auf die Probe gelenkt und das zurückgestrahlte Licht über die CCD-Farbkamera aufgenommen [149].

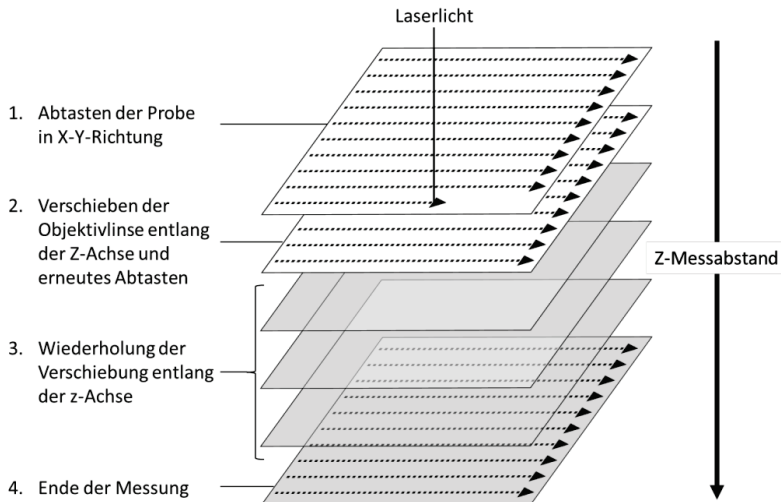


Abbildung 3.10: Analyse der Probenoberfläche durch die Laserlichtquelle in X-Y-Richtung mit Verschiebung des Brennpunktes in Z-Richtung (nach [149])

Ein großer Vorteil des konfokalen Lasermikroskops gegenüber dem REM ist, dass auch magnetische Proben untersucht werden können. Auch nicht leitende Proben können ohne ein vorheriges Sputtern analysiert werden. Zusätzlich ist es möglich, unterschiedliche Materialien, die im REM nur einen geringen Kontrast besitzen im konfokalen Lasermikroskop zu unterscheiden, wenn das Laserlicht von ihnen unterschiedlich stark reflektiert wird. Der Vergrößerungsbereich des konfokalen Lasermikroskops ist jedoch durch die vorhandenen Objektivlinsen eingeschränkt. Zusätzlich kann es bei einer ungefähr 200fachen Vergrößerung zu einem Aufladungseffekt der Probe kommen, wodurch Artefakte entstehen, die die Bildgebung beeinflussen.

In dieser Arbeit wurde ein Lasermikroskop VK 9710 (Keyence Corporation, Neu-Isenburg, Deutschland) verwendet.

Graphische Analyse

Da es sich bei der REM-Analyse und der Analyse mittels konfokalem Lasermikroskop um bildgebende Methoden handelt, war es anschließend möglich, die erhaltenen Bilder durch computergestützte Analyseverfahren auszuwerten. Dabei konnten einerseits Längen gemessen werden, wodurch Partikeldurchmesser oder Schichtdicken bestimmt wurden, und andererseits konnten anhand des Kontrastes Anteile an Porosität oder Fremdphasen ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Programm AnalySIS (OLYMPUS EUROPA SE & CO. KG, Hamburg, Deutschland) in den Ausführungen pro und docu verwendet. Um Längen, Schichtdicken oder Partikeldurchmesser zu analysieren, musste im ersten Schritt eine Korrelation zwischen Pixeln und Längeneinheit erstellt werden. Dafür wurde meist der in der bildgebenden Analyse enthaltene Maßbalken verwendet. Bei der Untersuchung von

Partikeldurchmessern in einer Schicht war darauf zu achten, dass bei der Betrachtung einer Querschlifffläche die Partikel meist nicht mittig geschnitten wurden. Dies bedeutet, dass die gemessene Länge nicht dem Partikeldurchmesser entsprach. Diese konnte erst nach weiteren Berechnungen ermittelt werden.

Die graphische Analyse wurde hauptsächlich genutzt, um die Porosität und den Anteil an MoSi_2 in den hergestellten Schichten zu untersuchen. Hierfür wurden Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops verwendet, da der Kontrast zwischen MoSi_2 und YSZ in der REM-Analyse für eine Auswertung nicht ausreichend war.

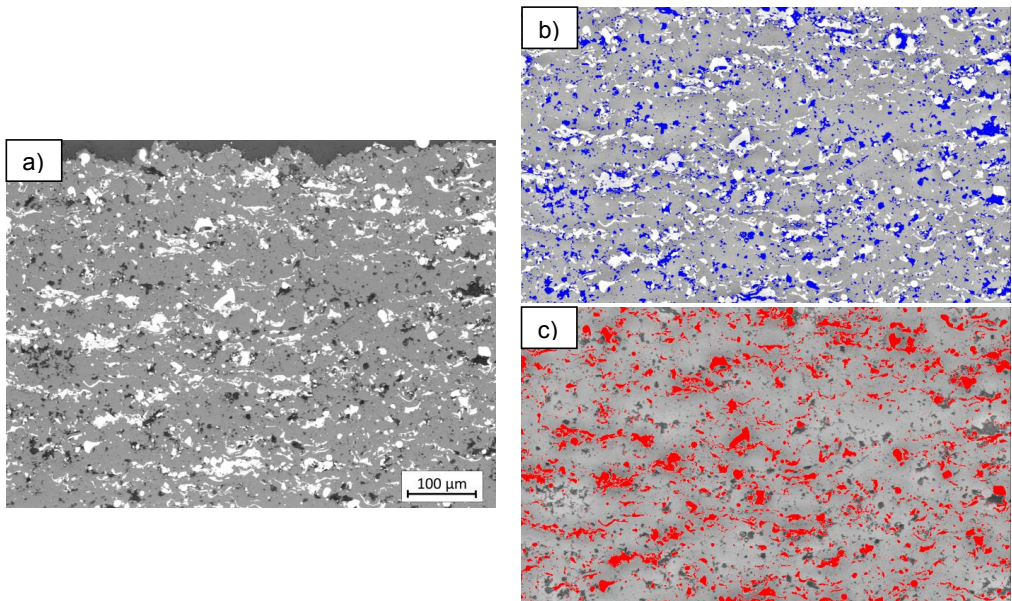


Abbildung 3.11: Beispiel einer graphischen Analyse anhand einer Schicht aus MoSi_2 und YSZ. a) Aufnahme des konfokalen Lasermikroskops (hell: MoSi_2 , grau: YSZ, dunkel: Poren), b) Identifikation von Poren, c) Identifikation von MoSi_2

Für die graphische Analyse von Phasen und Porosität wurde der zu untersuchende Bereich ausgewählt und anschließend ein Farbschwellenwert festgesetzt. Damit wurde der Farbbereich gewählt, in dem die zu untersuchende Phase vorlag. In dem in Abbildung 3.11 gezeigten Beispiel führte die Auswahl der hellen Phase zu einer Bestimmung des MoSi_2 -Gehaltes in der Schicht, und die Auswahl des dunklen Anteils zur Ermittlung der Porosität. Bei diesem Verfahren ist jedoch zu beachten, dass die Porosität meist unterschätzt wurde, da die Auflösung des konfokalen Lasermikroskops nicht ausreichend war, um die Mikrorisse zwischen den einzelnen verformten Partikeln klar anzuzeigen. Zusätzlich war der ermittelte Wert bei der graphischen Analyse stark von der Einstellung des Schwellenwertes abhängig. Um den Fehler möglichst gering zu halten, wurden immer mehrere Analysen an verschiedenen Aufnahmen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden in der Regel 10 verschiedene Stellen der Probe mit dem konfokalen Lasermikroskop abgebildet und anschließend analysiert.

3.6 Thermozyklierung

Um die Belastbarkeit der produzierten WDS-Systeme zu testen, wurden diese einer thermischen Zyklierung unterzogen. Dadurch wurden die Belastungen, denen das System später im Gebrauch ausgesetzt ist, simuliert. Zwei unterschiedliche Arten der Zyklierung wurden während dieser Arbeit durchgeführt. Zum einen eine isotherme Ofenzyklierung, bei der die gesamte Probe eine gleichmäßige Wärme erfuhr, und zum anderen eine Gradientenzyklierung, bei der die Probe von vorne beheizt und von hinten gekühlt wurde. Bei einem Gradiententest wurde ein thermischer Gradient in der Probe erzeugt, der die späteren Betriebsbedingungen eher widerspiegelt als eine Ofenzyklierung [150].

Für die Ofenzyklierung wurden hauptsächlich Proben mit Hastelloy X als Substrat verwendet, da mit solchen Proben innerhalb des Projektes weitere Ofenzyklierungen von den Projektpartnern durchgeführt wurden. Folglich können erhaltene Lebensdauern so besser verglichen werden. Die Proben wurden in einen dafür vorgesehenen Probenhalter gestellt und in einen automatisierten Zyklierofen gehoben. Nach der eingestellten Zeit in der Hochtemperaturumgebung wurden die Proben wieder herabgesenkt und gekühlt. Für die Zyklierungen wurde eine Hochtemperatur von 1100 °C gewählt und eine Aufenthaltsdauer von 2 h in der Hochtemperatur. Anschließend wurden die Proben für 15 Minuten auf Raumtemperatur gekühlt. Aufgrund der Versuchsanordnung kam es beim Kühlungsprozess nicht zur Abkühlung auf Raumtemperatur, da der über den Proben angeordnete Ofen Wärme abstrahlte. Die Probentemperatur lag je nach Ofentemperatur bei circa 60 °C. Alle Proben wurden bis zum Versagen getestet, wobei in einem Rhythmus von 10 Zyklen der Zustand der Proben kontrolliert wurde. Eine Probe galt als defekt, wenn entweder mehr als 20 % der WDS von der Schicht abgelöst waren oder Randdefekte sich mehr als 2 mm in die Probe erstreckten.

Für die Gradientenzyklierung wurden spezielle Substrate aus Inconel738 verwendet. Diese Substrate besaßen einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 3 mm, wodurch eine homogene Erwärmung der Probenoberfläche gewährleistet werden sollte. Der äußere Rand der Probe war in Form eines Viertelkreises mit dem Radius 1,5 mm abgerundet. Zusätzlich war im Randbereich eine Nut eingearbeitet, die zum Einspannen der Probe verwendet wurde. Während der Zyklierung führte diese Nut im Randbereich zu einer Temperaturabsenkung, welche die Eigenspannungen reduzierte. Dadurch konnte das Versagen aufgrund von Substratkrümmung minimiert werden [23, 150].

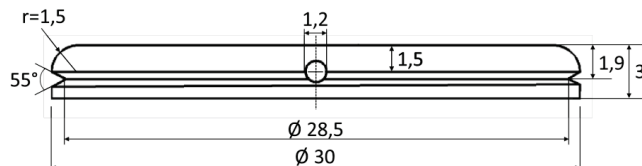


Abbildung 3.12: Geometrie der Proben für die Gradientenzyklierung (nach [150])

Für die Gradientenzyklierung wurden eine Oberflächentemperatur von 1400 °C und eine Hochtemperaturzeit von 5 Minuten gewählt. Die Probe wurde mit Hilfe eines Erdgasbrenners

erhitzt, und die Oberflächentemperatur mit Hilfe eines Pyrometers unter der Annahme einer Emissivität von 1 gemessen. Anschließend wurde der Brenner mit Hilfe eines pneumatischen Schlittens zur Seite gefahren, und die Probe mit Druckluft von vorn für 2 Minuten auf Raumtemperatur gekühlt. Die Proben wurden bis zum Defekt zyklert, wobei der Defekt darüber definiert wurde, dass 30 % der Schicht abgeplatzt waren. Um zyklerte Proben untereinander vergleichen zu können, wurde die Temperatur an der Grenzschicht zwischen WDS und HVS berechnet. Dies war möglich durch die mittlere gemessene Oberflächentemperatur und die mittels Thermoelement gemessene Substrattemperatur. Das Thermoelement befand sich dabei mittig im Substrat. Für die Berechnung der Grenzflächentemperatur mussten jedoch die Wärmeleitfähigkeiten der WDS und des Substrates, sowie die Dicken der Materialien bekannt sein. Eine Unterscheidung zwischen den Wärmeleitfähigkeiten des Substrates und der HVS wurde dabei nicht gemacht. Die thermische Leitfähigkeit liegt für YSZ-Schichten, die mit dem APS-Prozess hergestellt wurden, bei circa $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (vgl. Kapitel 2.2.2). Für ein Substrat aus Inconel 738 beträgt die thermische Leitfähigkeit bei $1093 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $27,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [138]. Über eine Arrhenius-Auftragung der Lebensdauer im Verhältnis zur Grenzflächentemperatur konnten einzelne Proben miteinander verglichen werden.

3.7 Design of Experiments

Ein Design of Experiment (DoE) wird angewendet, um die Auswirkungen bestimmter Parameter auf eine gemessene Größe zu evaluieren. Dabei ist es nicht notwendig, jede mögliche Kombination an Parametern experimentell zu ermitteln, sondern es ist ausreichend, eine entsprechende Versuchsmatrix zu erstellen. Das in dieser Arbeit durchgeführte DoE beruhte auf einem vollfaktoriellen Ansatz, bei dem der Einfluss von 3 verschiedenen Parametern (Stromstärke, Injektionsdistanz, Spritzdistanz) auf 2 verschiedene Messwerte (Porosität, MoSi_2 -Gehalt) untersucht wurde. Dafür wurde ein 2^3 Model gewählt, was bedeutet, dass 3 Variablen bei 2 unterschiedlichen Niveaus (hoch + und niedrig -) gemessen wurden. Da ein vollfaktorieller Ansatz gewählt wurde, wurden alle sich daraus ergebenden Kombinationen untersucht [151].

Tabelle 3.4: Typisches Design eines vollfaktoriellen 2^3 Models für ein DoE

Variable 1	Variable 2	Variable 3
-	-	-
+	-	-
-	+	-
+	+	-
-	-	+
+	-	+
-	+	+
+	+	+

Die gemessenen Ergebnisgrößen für Porosität und MoSi_2 -Gehalt wurden entsprechend dem gewählten DoE auf den Einfluss der jeweiligen Parameteränderung untersucht. Dafür wurde eine Varianzanalyse (Analysis of Variances, ANOVA) durchgeführt. Dabei wird der Unterschied zwischen dem Mittelwert der Messwerte (\bar{y}) für einen Parameter X und dem Mittelwert der bei

einem Niveau i gemessenen Werte (\bar{y}_i) berechnet. Der quadratische Effekt des Parameters X auf den Messwert (SS_X) berechnet sich unter Beachtung der Anzahl der Messwerte für das Niveau i (n_i) wie folgt:

$$SS_X = \sum_{i=1}^I n_i (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Bei 2 verschiedenen Niveaus ($i,1$ und $i,2$) ergibt sich entsprechend folgende Berechnungsweise:

$$SS_X = n_{i,1} (\bar{y}_{i,1} - \bar{\bar{y}})^2 + n_{i,2} (\bar{y}_{i,2} - \bar{\bar{y}})^2 \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Dabei entspricht n_i der Anzahl der Messwerte für das Niveau i , was bei einem 2^3 Model einem Wert von 4 entspricht und I ist die Anzahl der Niveaus des Parameters X .

Der Einfluss des Produktes zweier Parameter (Parameter X und Parameter Y) kann ebenfalls berechnet werden.

$$SS_{XY} = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i - \bar{y}_j - \bar{\bar{y}})^2 \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Für die Berechnung wird das Niveau j des zweiten Parameters Y hinzugefügt und ebenso die Anzahl der Niveaus J für dem Parameter Y . Die Anzahl der Messwerte für das Niveau i und j (n_{ij}) entspricht bei einem 2^3 Model = 2.

Eine Erweiterung um einen nächsten Parameter Z mit einem Niveau k und einer entsprechenden Anzahl an Niveaus K wäre möglich, ist jedoch für das gewählte 2^3 Model nicht relevant, da keine Mittelwerte gebildet werden können und nur ein Wert pro Niveau i, j und k vorhanden ist.

Der mittlere quadratische Effekt eines Parameters (MS_X) ergibt sich aus dem Freiheitsgrad des Effektes (df_{XY}) und dem quadratischen Effekt.

$$MS_X = \frac{SS_X}{df_X} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

$$MS_{XY} = \frac{SS_{XY}}{df_{XY}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Die Freiheitsgrade ergeben sich aus der Anzahl der Niveaus um eins verringert für die Effekte von einzelnen Parametern. Für Effekte, die von 2 Parametern anhängig sind, ergibt sich der Freiheitsgrad (df_{XY}) aus der Multiplikation der jeweiligen Freiheitsgrade der Einzelparameter ($df_X \cdot df_Y$).

Um den Freiheitsgrad des Fehlers zu bestimmen, subtrahiert man die Freiheitsgrade der betrachteten Parameter und Parameterkombinationen von der Gesamtmenge der durchgeführten Versuche verringert um 1. Der quadratische Effekt des Fehlers kann ebenfalls berechnet werden, indem die Differenz der Standardabweichung aller Werte multipliziert mit der um 1 verringerten Gesamtmenge der durchgeführten Versuche und dem Produkt aller quadratischen Effekte gebildet wird. Durch die Division des quadratischen Effektes des Fehlers durch den Freiheitsgrad des Fehlers ergibt sich der mittlere quadratische Effekt des Fehlers.

Durch die Division des mittleren quadratischen Effektes eines Parameters oder einer Parameterkombination durch den mittleren quadratischen Effekt des Fehlers ergibt sich der F-Wert. Dieser kann mit Hilfe von F-Wert Tabellen in den p-Wert umgewandelt werden. Dieser p-Wert gibt den Einfluss eines Parameters auf die Messgröße an. Liegt dieser Wert unterhalb von 0,05 zeigt dies, dass der Einfluss auf den Messwert von dem Parameter herrührt und nicht durch eine Messschwankung hervorgerufen wurde [151]. Ein hoher p-Wert bedeutet, dass der untersuchte Messwert höchstwahrscheinlich nicht von dem Parameter abhängig ist.

Falls zu Beginn einer Varianzanalyse kein Parameter einen p-Wert unterhalb von 0,05 besitzt, dann werden die Effekte mit den höchsten p-Werten für die nächste Berechnung vernachlässigt. Dies bedeutet, dass ihr Freiheitsgrad gleich 0 gesetzt wird, wodurch sich der Freiheitsgrad des Fehlers erhöht. Durch diese Vorgehensweise können anschließend die Parameter oder Parameterpaare mit dem höchsten Einfluss identifiziert werden.

Im nächsten Schritt wurde eine Regressionsanalyse mit den Parametern durchgeführt, die in der Varianzanalyse als einflussnehmend identifiziert wurden. In der vorliegenden Arbeit handelte es sich um eine lineare Regressionsanalyse, was bedeutet, dass eine lineare Abhängigkeit der Messgrößen von den jeweiligen Parametern angenommen wurde. Für die Porosität und den MoSi₂-Gehalt wurden jeweils zwei Parameter und eine Kombination aus Parametern als signifikante Effektgrößen identifiziert.

$$y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_1 x_2 + d \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Mittels elektronischer Datenverarbeitung wurden die entsprechenden Geradengleichungen und die sich daraus ergebenden Ebenen berechnet.

Die Auswertung des DoE mittels Varianzanalyse und Regressionsanalyse ermöglichte es, die Parameter zu bestimmen, bei denen eine definierte Porosität und MoSi₂-Konzentration in der Schicht entstand.

4 Herstellung eines Vergleichssystems

4.1 Schichtherstellung

Die Parameter zur Herstellung des Vergleichssystems wurden hinsichtlich der Mikrostruktur so optimiert, dass eine Porosität von circa 17 % erreicht wurde. Zur Überprüfung des Systems wurden zu Beginn Proben für die Gradientenzyklisierung hergestellt. Diese Proben wurden wie bereits in Kapitel 3.6 beschrieben auf Inconel738 mit Amdry 386 als HVS aufgebracht.

Da für das Projekt eine hohe Anzahl an Ofenzyklisierungsproben benötigt wurde, wurden die projektrelevanten Proben mit einem speziell angefertigten Probenhalter beschichtet. Dieser bestand aus einem sich drehenden flachen Zylinder mit einem Durchmesser von 300 mm, in den die Proben eingespannt wurden. Als Substrat wurde Hastelloy X mit einer Amdry 365 HVS genutzt.

Tabelle 4.1: Beschichtungsparameter für die YSZ-Vergleichsschichten

Proben für	Stromstärke [A]	Plasmagas [slpm]	Spritzdistanz [mm]	Pulverfördertrate [g/min]	Schichtdicke / Übergang [µm]
Gradienten- zyklisierung	470	Ar : He 46 :4	200	160	55
Ofen- zyklisierung	470	Ar : He 46 :4	200	177	47

Durch die Verwendung des rotierenden Probenhalters wurde die Auftragsrate gesenkt. Dies war einerseits auf die Rotationsbewegung zurückzuführen, da schwach verklammerte Partikel auf Grund der Zentrifugalkraft abgelöst werden können. Zusätzlich lag durch die planare Probenoberfläche der Auftreffwinkel nur in der Mitte der Probe bei 90°, wohingegen an den Seiten ein spitzerer Auftreffwinkel der Partikel auf die Probe vorlag. Dies führte möglicherweise zu einer schlechteren Schichtabscheidung. Um die benötigte Schichtdicke von ca. 500 µm zu erhalten, wurde für die Beschichtung der Ofenzyklisierungsproben die Förderrate leicht erhöht. Eine geringe Erhöhung der Förderrate hatte keinen signifikanten Einfluss auf den Grad des Aufschmelzens im Plasma, da die Energie des Plasmas weiterhin ausreichend hoch war.

4.2 Thermozyklisierung

In der Gradientenzyklisierung wurden 2 Proben getestet, um einen Bereich für die Lebensdauer festlegen zu können. Dies ist üblich, da die Lebensdauer stark schwanken kann, und somit bei einzelnen Zyklisierungen möglicherweise Maxima oder Minima der Systemlebensdauer als mittlere Lebensdauer interpretiert werden. Die Vergleichsschichten aus YSZ versagten nach 616 Zyklen und 818 Zyklen. Abbildung 4.1 zeigt Fotografien beider Proben nach der Zyklisierung. Die

Anzahl der Zyklen differiert um etwas mehr als 200, wobei klar erkennbar ist, dass die Probe, welche länger zyklisiert wurde, mehr Schädigungen aufweist. Da die Proben in Intervallen auf ihre Schädigung hin betrachtet wurden, kann es bei zwei Proben zu diesen unterschiedlichen Schädigungsgraden kommen. Es kann jedoch angenommen werden, dass die ermittelten Werte circa der mittleren Lebensdauer des WDS-Systems entsprechen.

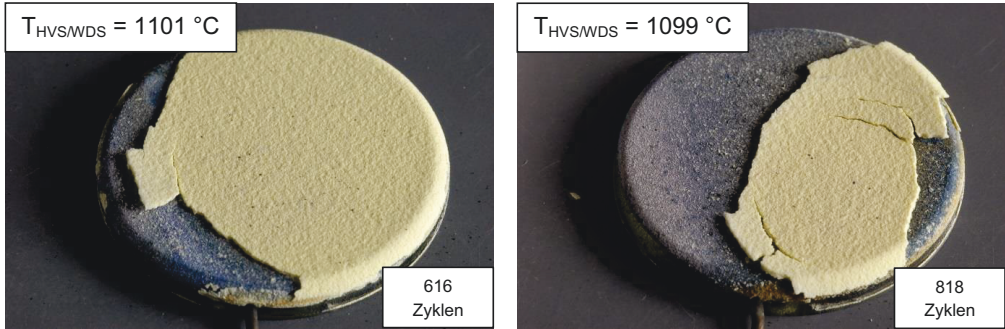


Abbildung 4.1: Fotografie der Vergleichsschichten aus YSZ nach der Zyklisierung im Gradiententest mit Angabe der Zyklenzahlen und der Temperatur an der Grenzfläche zwischen HVS und WDS ($T_{\text{HVS/WDS}}$).

Für beide Proben wurde mit Hilfe der mittleren Oberflächentemperatur und der mittleren Temperatur des Substrates die Temperatur an der Grenzfläche zwischen WDS und HVS berechnet. Durch die Auftragung der Zyklenanzahl im Verhältnis zu der inversen Grenzflächentemperatur können die getesteten Proben mit einem am Institut hergestellten Standard-System, welches ebenfalls YSZ verwendet, verglichen werden.

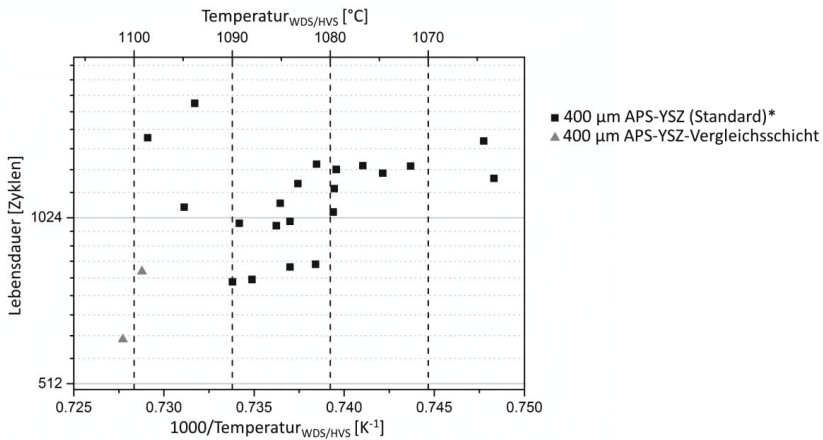


Abbildung 4.2: Arrhenius-Plot der im Gradiententest zyklisierten Vergleichsproben inklusive den Vergleichsdaten von APS-YSZ-Standardsystemen (mit * gekennzeichnet: [79])

Die Auftragung in diesem Arrhenius-Plot zeigt, dass die Vergleichsschicht aus YSZ eine ähnlich gute Zyklisleistung besitzt wie die APS-Standardschichten. Bei der Auftragung in einem

Arrhenius-Plot wird die experimentell erhaltene Erkenntnis genutzt, dass eine Erhöhung der Grenzflächentemperatur zwischen HVS und WDS um 30 °C die Lebensdauer in etwa halbiert. Da die Grenzflächentemperatur in den im Gradiententest zyklerten Proben höher lag als bei den Standard YSZ-Schichten, liegt die geringe Lebensdauer innerhalb der zu erwartenden Werte.

Für die Ofenzyklisierung wurde nur eine Probe verwendet, da weitere Ofenzyklisierungen von den Projektpartnern von GE-Power, RSE und Forschungszentrum Jülich IEK-2 durchgeführt wurden. Die Probe zeigte eine Lebensdauer von 130 Zyklen, was einer Zeit von 260 h in der Hochtemperaturphase entspricht. Dabei kam es zu keinen großen Abplatzungen der Schicht, sondern lediglich zur Rissbildung im Randbereich (Abbildung 4.3). Es ist zu beachten, dass die Lebensdauer einer gewissen Streuung unterliegt, weshalb nur durch das Testen mehrerer Proben bei gleichen Bedingungen ein Lebensdauerbereich verifiziert werden könnte. Die Zyklisierungen der Projektpartner ergaben, dass das WDS-System eine etwas unterhalb des Standards liegende Lebensdauer besitzt.

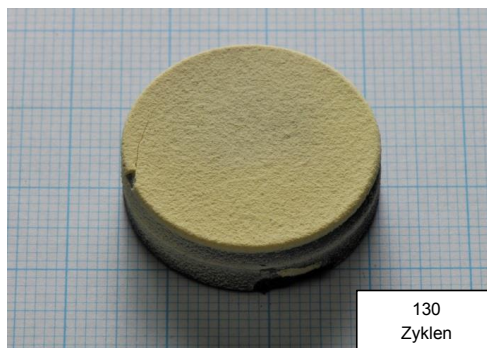


Abbildung 4.3: Vergleichsschicht aus YSZ nach der Ofenzyklisierung bei 1100 °C mit einer Hochtemperaturphase von 2 h pro Zyklus.

Da die WDS-Systeme während des Ofentestes keine unterschiedliche Temperatur in der Grenzfläche zwischen HVS und WDS aufweisen, ist der Vergleich von mehreren Schichten über einen Arrhenius-Plot nur möglich, wenn unterschiedliche Zyklertemperaturen verwendet wurden. Bei dem Vergleich von Proben, welche bei gleicher Ofentemperatur zyklert wurden, kann aus den erhaltenen Lebensdauern ein Weibull-Plot erstellt werden (Abbildung 4.4). Dieser beschreibt die Ausfallhäufigkeit von spröden Werkstoffen. Darüber kann die mittlere Lebenszeit eines Systems berechnet werden, bei der 50 % der Proben versagen. Das YSZ-Vergleichsschicht konnte entsprechend mit den am Institut hergestellten Standard-YSZ-Schichten verglichen werden. Diese Standardschichten wurden auf Substrate aufgebracht, die bis auf die Bohrung für das Thermoelement mit den Gradientenzyklertproben identisch waren (vgl. Abbildung 3.12). Ein Thermoelement im Substrat war während der Ofenzyklisierung nicht notwendig, da die Probe eine konstante Temperatur erfuhr. Mehrere dieser Standard-YSZ-Schichten wurden bei denselben Bedingungen zyklert wie die YSZ-Vergleichsschicht.

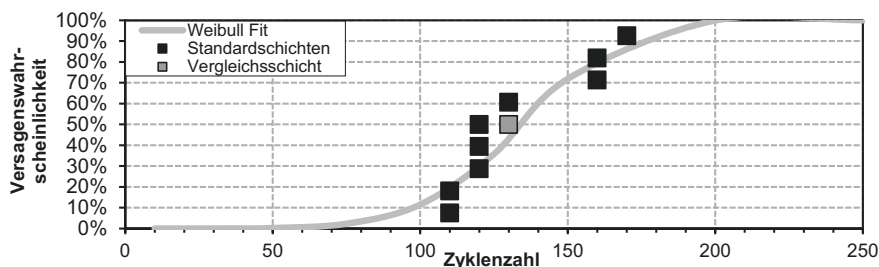


Abbildung 4.4: Weibull Auftragung für die im Ofentest zyklerten Standardschichten und Lebensdauer der Vergleichsschicht bei 1100 °C mit einer Hochtemperaturphase von 2 h pro Zyklus.

Für die im Jahr 2015 getesteten Standardschichten ergibt sich eine mittlere Lebensdauer von 135 Zyklen. Eine Standardschicht, die zusammen mit der YSZ-Vergleichsschicht zyklert wurde, besaß eine Lebensdauer von 110 Zyklen. Die YSZ-Vergleichsschicht lag also etwas unterhalb des Mittels der im Jahr 2015 getesteten Standardschichten, jedoch ist zu beachten, dass alle Standardschichten bis zu einer kompletten Ablösung der WDS zyklert wurden. Die YSZ-Vergleichsschicht hingegen zeigte bei 130 Zyklen nur leichte Schäden im Randbereich.

Beide Zyklerv Verfahren zeigen, dass das Vergleichssystem eine ähnlich gute Lebensdauer besitzt, wie die am Institut hergestellten Standardschichten, die für interne Vergleiche zwischen neuen WDS-Systemen verwendet werden.

4.3 Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung

Ausgangszustand

Nach der Beschichtung wurde eine XRD-Analyse durchgeführt. Diese zeigt, dass es sich bei dem abgeschiedenen Material um YSZ in seiner tetragonalen Phase handelt (Abbildung 4.5). Während des Spritzens kam es nicht zur Bildung von kubischem oder monoklinem YSZ.

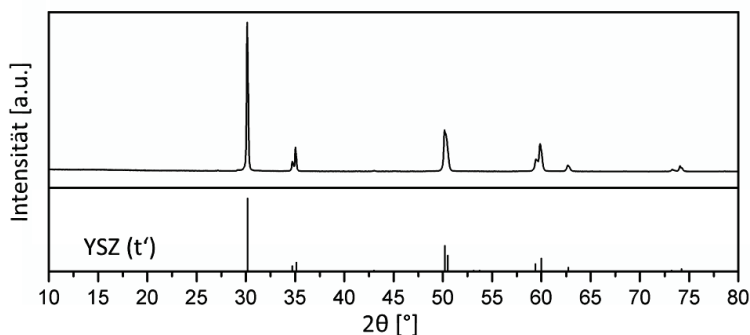


Abbildung 4.5: XRD-Analyse der YSZ-Vergleichsschicht vor der Zyklierung inklusive des Referenzspektrums der detektierten Phase (YSZ (Referenz Nummer): 00-048-0224)

Anhand des Diffraktogramms konnten die Gitterparameter bestimmt werden, welche bei $a=3,616 \text{ \AA}$ und $c=5,160 \text{ \AA}$ lagen. Die Tetragonalität lässt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Tetragonalität} = \frac{c}{\sqrt{2} \cdot a} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Für einen Wert der Tetragonalität unterhalb von 1,010 liegt die metastabile t' -Phase vor. Bei Werten oberhalb von 1,010 wird die stabile t -Phase gebildet. Da sich für die Vergleichsschicht aus YSZ ein Wert von 1,009 für die Tetragonalität ergibt, wurde die metastabile t' -Phase abgeschieden.

Eine zusätzliche XRD-Analyse der Ofenzyklrierprobe wurde nicht durchgeführt. Die Beschichtungsparameter wurden nicht signifikant verändert, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass bei diesen Proben ebenfalls die t' -Phase ohne nennenswerte Verunreinigungen durch kubische oder monokline Phase abgeschieden wurde.

Mittels Quecksilberporosimetrie wurde eine Schicht, die unter den gleichen Bedingungen abgeschieden wurde wie die Proben, untersucht. Die Analyse ergab eine Porosität von circa 17 %, wobei ungefähr 3 % durch Poren verursacht werden, die einen höheren Durchmesser als 2 \mu m besitzen. Das bedeutet, dass der Anteil an Mikroporosität relativ hoch ist, was während der Thermozyklierung von Vorteil war.

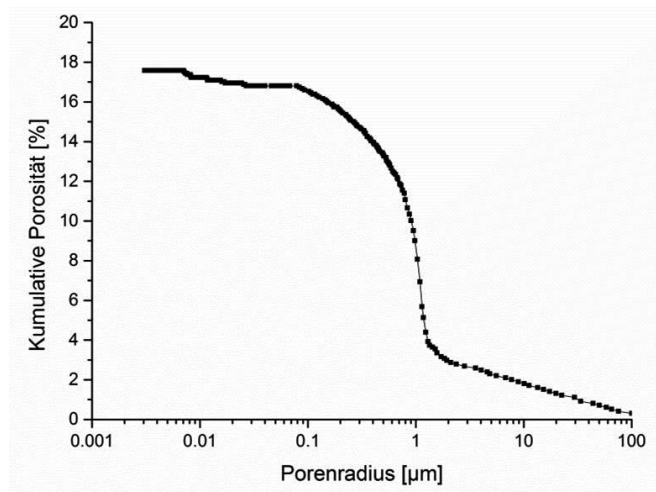


Abbildung 4.6: Porositätsmessung des YSZ-Vergleichssystems mittels Quecksilberporosimetrie

Von einem Stück derselben Schicht wurde ein Querschliff erzeugt, um die Mikrostruktur zu beurteilen. Für die Analyse der Mikrostruktur der Ofenzyklrierproben wurde eine Probe nach der Beschichtung eingebettet und präpariert. Beide Proben wurden mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops untersucht.

Beide Schichten zeigten die für mittels APS abgeschiedene Schichten übliche Lagenstruktur. Die Porosität war in beiden Schichten ähnlich verteilt, wobei in der Ofenzyklrierprobe eine höhere Anzahl an großen Poren vorhanden war. Diese konnten darauf zurückgeführt werden, dass es bei der Präparation der Ofenzyklrierprobe zu Ausbrüchen kam. Ein klarer Unterschied in der Mikrostruktur der beiden Schichten war, dass für die Ofenzyklrierprobe die einzelnen Beschichtungsübergänge eindeutig zuordenbar waren. Die Schicht wurde in 5 Brennerübergängen beschichtet, welche in der bildgebenden Aufnahme klar identifiziert werden konnten. Diese schlechtere Anhaftung und Verklammerung zwischen den einzelnen Übergängen hing wahrscheinlich mit der Nutzung des rotierenden Probenhalters zusammen. Durch den großen Radius und die hohe Anzahl an Proben war die Zeit, bis der Brenner wieder senkrecht zur Probe stand, länger als bei gerade eingespannten Proben. Zusätzlich wurde durch die Rotation eine Kühlung der Probe erzeugt. Durch eine verringerte Oberflächentemperatur kam es bei der Abscheidung von geschmolzenen Partikeln öfter zur sogenannten Fingerbildung, was bedeutet, dass ein Partikel nicht nur abgeflacht wird, sondern fingerartige Zerspritzungen von ihm ausgehen. Durch diesen Effekt wurde die Porosität an diesen Stellen erhöht, und die Verklammerung war entsprechend verschlechtert [40].

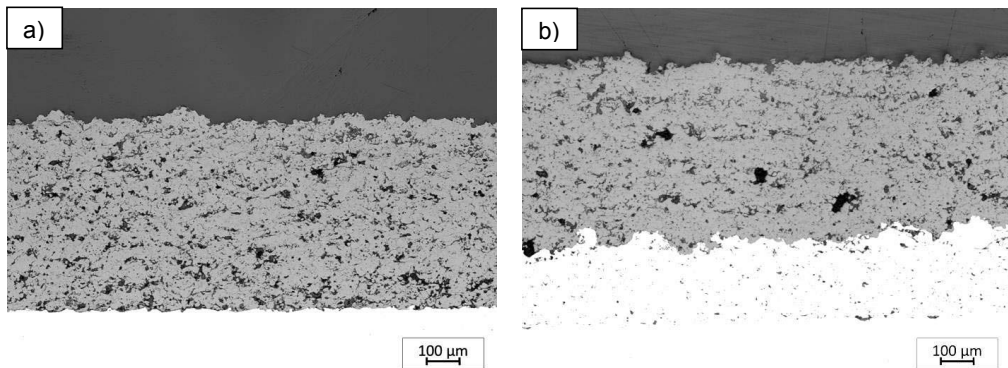


Abbildung 4.7: Übersichtsaufnahmen des konfokalen Lasermikroskops von den YSZ-Vergleichsschichten bei 10-facher Vergrößerung. a) YSZ-Schicht auf Stahl entsprechend den Proben für die Gradientenzyklrierung, b) Ofenzyklrierprobe im unzyklierten Zustand

Thermozyklierte Proben

Die im Gradiententest zyklrierte Probe wurde nach dem Versagen mittels XRD analysiert. Dabei konnte jedoch nur die Probe verwendet werden, die kürzer zyklriert wurde, da die Menge an Schicht, welche noch am Substrat haftete, bei der länger zyklrierten Probe nicht ausreichend war. Die zyklrierte Probe zeigte Anteile der kubischen Phase, was bedeutet, dass die t' -Phase während der Zyklrierung teilweise umgewandelt wurde. Zusätzlich waren geringe Mengen an monoklinem ZrO_2 nachweisbar. Die Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase erzeugt eine hohe Volumenexpansion, wodurch Risse initialisiert werden können. Zusätzlich handelt es sich bei monoklinem ZrO_2 um ein sprödes Material, was bedeutet, dass Risse sich darin leichter fortsetzen als in tetragonalem YSZ. Aufgrund der geringen Menge an monokliner Phase ist es wahrscheinlich, dass die Umwandlung der t' -Phase zwar

mitverantwortlich für ein Versagen war, jedoch ist es unwahrscheinlich, dass dies den ausschlaggebenden Versagensmechanismus darstellt. Wahrscheinlich versagte die Schicht durch eine Kombination von verschiedenen Faktoren, wie dem TGO-Wachstum, einem Versintern der Schicht und der Bildung der monoklinen Phase.

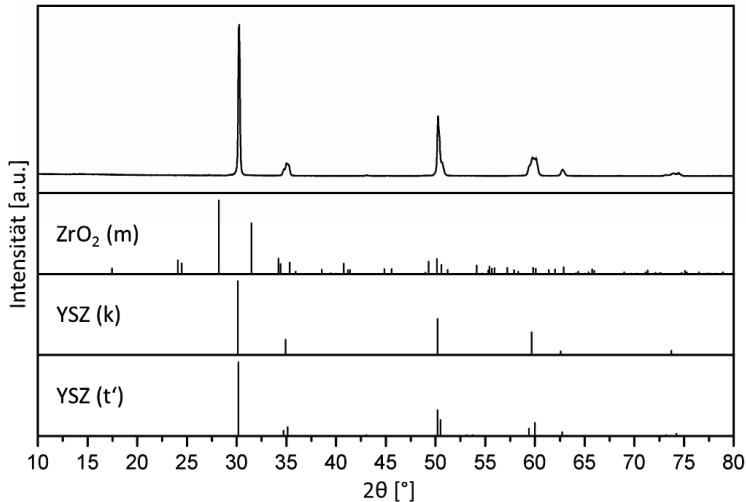


Abbildung 4.8: Diffraktogramm der im Gradiententest zyklerten Probe (616 Zyklen) inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (YSZ (t') (Referenznummer): 00-048-0224, YSZ (k) (Referenznummer): 01-070-4436, ZrO_2 (m) (Referenznummer): 01-086-1449)

Die Mikrostruktur der Proben nach der Zyklierung wurde ebenfalls mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops untersucht.

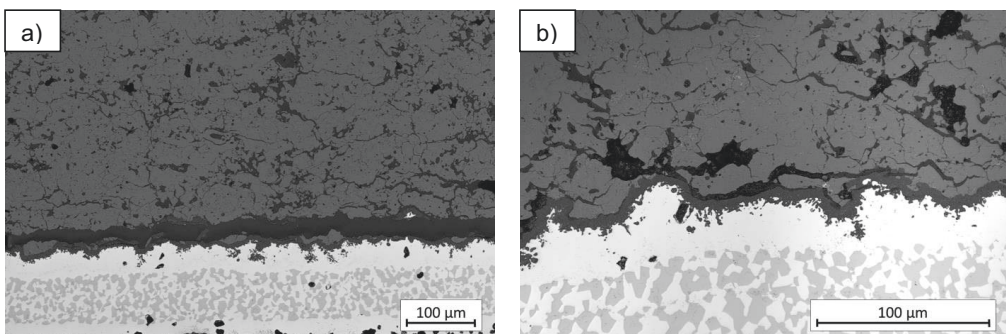


Abbildung 4.9: Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops der im Gradiententest zyklerten YSZ-Vergleichsprobe ($z = 616$), a) 20-fache Vergrößerung, b) 50-fache Vergrößerung

Die im Gradiententest zyklerte Probe zeigte eine Rissbildung an der Grenzfläche zwischen WDS und HVS (Abbildung 4.9 a)). Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass in den Gebieten, in denen die WDS bereits abgeplatzt war, die dunklere HVS sichtbar war (s.

Abbildung 4.1) Das Versagen der Schicht lag entsprechend an der Grenzfläche zwischen HVS und WDS, was auf einen durch die TGO induzierten Versagensmechanismus schließen ließ. Die Schichtdicke der TGO beträgt circa 6-8 μm , und die an Al-verarmte Region der HVS war anhand des Fehlens der zusätzlichen grau erscheinenden Al-reichen Phase klar identifizierbar (Abbildung 4.9 b)). Parallel zur Schicht wurden Risse induziert, welche sich nicht durch die gesamte Schicht zogen. In der Nähe der Grenzschicht war erkennbar, dass sich einige dieser horizontalen Risse mit den Rissen entlang der TGO verbanden.

Die Probe, welche im Ofentest zyklert wurde, zeigte ein gänzlich unterschiedliches Versagensverhalten, was einerseits auf die Art der Zyklrierbelastung und andererseits auf die unterschiedliche Herstellung zurückzuführen war. Die Rissbildung wurde bei dieser Probe am Rand induziert. Dabei begann das Versagen anscheinend ähnlich wie bei den Gradientenzyklrierproben an der Grenzschicht zwischen WDS und HVS, jedoch setzte sich der Riss nicht in oder entlang der TGO fort, sondern verband sich mit Rissen in der WDS (Abbildung 4.10 a)). Diese Rissbildung innerhalb der WDS war ebenfalls in der Mitte der Probe zu finden, in welcher der Randeffect nicht auftritt (Abbildung 4.10 a)). Ein Grund für diese Rissbildung könnte die im Ausgangszustand identifizierte Lagenbildung zwischen den Beschichtungsübergängen sein. Durch die erhöhte Porosität zwischen den einzelnen Lagen, können sich Risse leichter fortsetzen. Zusätzlich war in diesen Bereichen die Verklammerung zwischen den einzelnen abgeschiedenen Partikeln geringer, was eine Rissfortsetzung begünstigt. Die Schichtdicke der TGO betrug circa 4-6 μm .

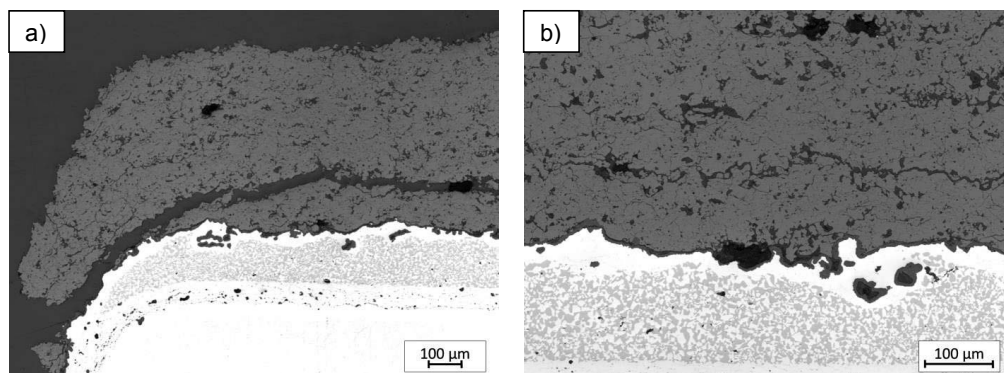


Abbildung 4.10: Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops der im Ofentest zyklerten YSZ-Vergleichsprobe ($z = 130$), a) 10-fache Vergrößerung des Randbereichs, b) 20-fache Vergrößerung der Mitte der Probe

Bei beiden Zyklrierbedingungen schien es zu einer Versinterung zwischen den abgeschiedenen Partikeln zu kommen. Dabei wurden Mikrorisse geschlossen, was zu einer Verdichtung des Materials führte. Die starke Rissbildung in der ofenzyklerten Probe erschwert jedoch eine Porositätsmessung mittels Bildanalyse.

4.4 Zusammenfassung

Die Spritzparameteroptimierung für das verwendete YSZ-Pulver wurde so durchgeführt, dass eine Porosität von circa 17 % erhalten wurde, wobei ein großer Anteil dieser Porosität durch Mikrorisse und kleine Poren bestimmt wurde. Die Lebensdauer des WDS-Systems wurde sowohl im Gradiententest, wie auch im Ofentest geprüft. Dabei lag die Lebensdauer im Vergleich zu den am Institut hergestellten Standardsystemen aus YSZ im unteren Durchschnitt. Der Versagensmechanismus im Gradiententest konnte auf die durch das TGO-Wachstum induzierte Spannung in Verbindung mit einer Phasenumwandlung der t'-Phase in die kubische und monokline Phase zurückgeführt werden. Risse, welche zum endgültigen Versagen der Schicht führten, lagen dabei in der Grenzfläche zwischen HVS und WDS. Im Gegensatz dazu zeigte die im Ofentest zyklizierte Probe hauptsächlich Risse in der WDS. Diese waren auf die Herstellungsart der Proben zurückzuführen. Durch die Verwendung eines drehenden Probenhalters, mit dem bis zu 30 Proben gleichzeitig beschichtet werden konnten, kam es zu einer lagenartigen Struktur in der WDS, bei der die einzelnen Beschichtungsübergänge klar identifizierbar waren. Diese Lagenbildung hatte eine schlechte Verklammerung der einzelnen Schichten zur Folge, weshalb sich Risse in diesem Bereich leichter fortsetzen konnten.

Beide Versagensmechanismen könnten durch einen Selbstheilungsprozess zumindest teilweise verzögert werden. Im Gradiententest zeigten sich Risse in der WDS, die sich mit Rissen nahe der HVS verbanden. Eine Heilung dieser Risse könnte das Risswachstum verlangsamen. Zusätzlich könnten selbstheilende Partikel nahe der HVS integriert werden, wodurch Risse auch an der Grenzfläche geheilt werden. Risse welche im Ofentest identifizierbar waren, könnten durch die Integration von selbstheilenden Partikeln innerhalb der ersten 150 µm der WDS verschlossen werden.

Die Zyklertests haben gezeigt, dass die YSZ-Vergleichsschicht noch verbessert werden kann. Da jedoch die Lebensdauer innerhalb des Standards lag und Projektpartner dies bestätigten, wurde das System keinen weiteren Optimierungen unterzogen.

5 Untersuchungen zur Herstellung selbstheilender Schichten

5.1 Schichtherstellung aus YSZ-MoSi₂ Mischpulvern

Im ersten Versuch zur Herstellung einer selbstheilenden WDS wurde eine Pulvermischung aus 80 % Massenanteil YSZ und 20 % Massenanteil MoSi₂ genutzt. Dabei wurde ein von der Firma HC Starck GmbH (Goslar, Deutschland) erworbenes MoSi₂-Pulver mit einer Partikelgröße von $d_{50} = 6,4 \mu\text{m}$ (Pulver A) verwendet. Details zu dem verwendeten Pulver sind in Kapitel 3.2.1 zu finden.

Das Pulver wurde 2 Tage in einem Taumelmischer vermischt, um eine homogene Verteilung des MoSi₂ in YSZ zu gewährleisten. Da durch das Mischen im Taumelmischer keine hohen Energien in die Pulver eingebracht wurden, traten keine Reaktionen zwischen den Pulvern auf, und die Partikel beider Pulver lagen nach dem Mischen in ihrer Ausgangsform nebeneinander vor, was durch eine REM-Analyse des Pulver verifiziert wurde.

5.1.1 Schichtherstellung

Drei verschiedene Schichtsysteme wurden produziert, um den Einfluss der Stromstärke auf die Schichtabscheidung zu untersuchen. Dabei wurde, ausgehend von den Spritzparametern, welche zur Herstellung des YSZ-Vergleichssystems genutzt wurden, die Stromstärke schrittweise reduziert. Bei allen Spritzbedingungen kam es zwischenzeitlich zu einem unregelmäßigen Pulverfluss, welcher auf die feinen Partikel des MoSi₂ zurückgeführt werden kann.

Tabelle 5.1: Beschichtungsparameter zur Schichtherstellung ausgehend von einem Pulvergemisch mit einem Massenanteil von 80 % YSZ und 20 % MoSi₂ (Pulver A)

Stromstärke [A]	Plasmagas [slpm]	Spritzdistanz [mm]	Schichtdicke / Übergang [μm]
470	Ar : He 46 : 4	200	13,6
420	Ar : He 46 : 4	200	13
370	Ar : He 46 : 4	200	9

Die Schichtdicke pro Spritzübergang reduzierte sich mit der Verringerung der Stromstärke, da durch eine geringere Stromstärke ein Plasma mit einer geringeren Energie erzeugt wurde. Dadurch wurden weniger komplett geschmolzene Partikel gebildet, was zu einer reduzierten Schichtabscheidung führte. Alle Schichten zeigten an Stelle des sonst üblichen cremefarbenen Aussehens eine graue Färbung durch das hinzugefügte MoSi₂. Unterschiede in der Intensität des Grau konnten nicht festgestellt werden.

5.1.2 Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung

Alle Schichten wurden mittels XRD-Analyse untersucht. Dabei zeigte sich, dass kein MoSi_2 in die Schichten integriert wurde.

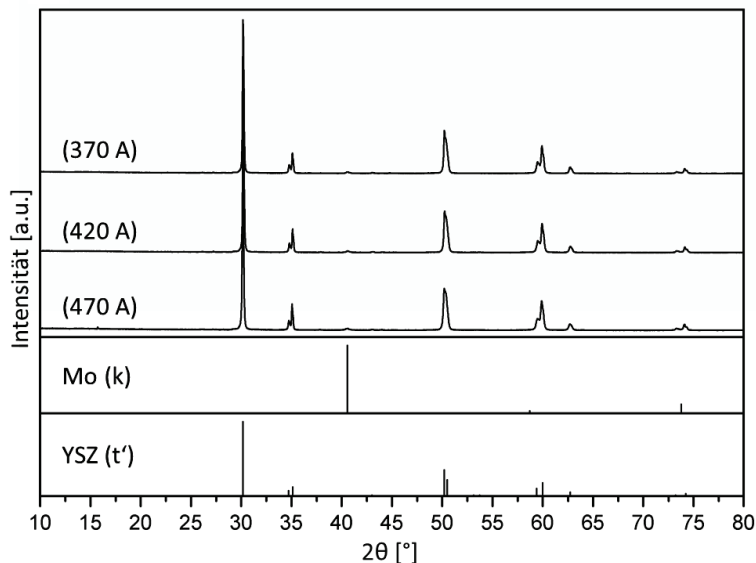


Abbildung 5.1: Diffraktogramm der Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen Stromstärken aus einem Pulvergemisch mit einem Massenanteil von 80 % YSZ und 20 % MoSi_2 (Pulver A) inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (YSZ (t') (Referenznummer): 00-048-0224, Mo (k) (Referenznummer): 01-071-4645)

In den Schichten konnte neben YSZ lediglich reines, kubisches Mo nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass es während des Spritzens zu einer Zersetzung des MoSi_2 kam. Bei Oxidation mit der Umgebungsluft bildet sich SiO_2 und MoO_3 (vgl. Kapitel 2.3, Abbildung 2.12). Da SiO_2 meist in amorpher Phase vorliegt, war es mittels XRD-Analyse nicht detektierbar. Auch MoO_3 war nicht in der Schicht enthalten, da es bei den Bildungstemperaturen in der gasförmigen Phase vorliegt. Die Bildung von reinem Mo ließ also auf eine Verdampfung von Si während des Plasmaspritzens schließen.

Ein Teil der Schichten wurde mittels HCl vom Substrat gelöst und anschließend durch eine Quecksilberporosimetrie-Analyse untersucht. Die erhaltenen Werte zeigten, dass mit niedrigerer Stromstärke die Porosität der Schichten stieg, was ähnlich wie die abnehmende Schichtdicke auf die niedrigere Energie des Plasmas zurück zu führen war. Bemerkenswert war, dass der Anteil an großen Poren sehr hoch lag. Aus der Porositätsmessung ging hervor, dass bei Stromstärken von 470 A und 420 A fast 50 % der in der Schicht enthaltenen Porosität durch Poren verursacht wurde, die größer waren als $2\text{ }\mu\text{m}$. Dies bedeutet, dass nur wenige Mikrorisse zwischen den einzelnen Partikeln gebildet wurden. Die Bildung von großen Poren könnte mit

den Problemen bei der Förderung des Pulvers in Verbindung stehen, da dadurch an einigen Stellen weniger Material abgeschieden werden konnte.

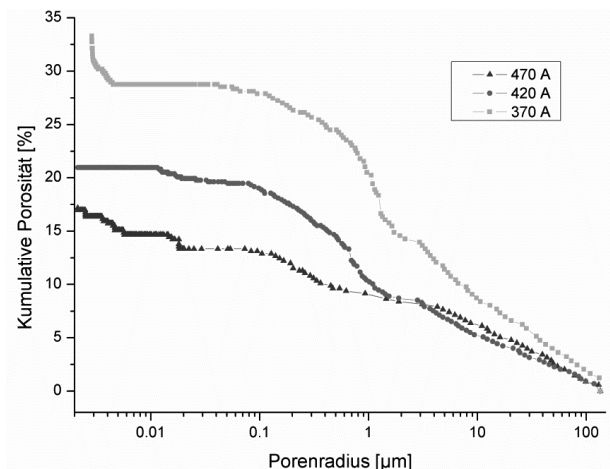


Abbildung 5.2: Porositätsmessung der Schichten hergestellt bei unterschiedlichen Stromstärken aus einem Pulvergemisch mit einem Massenanteil von 80 % YSZ und 20 % MoSi₂ (Pulver A)

Um die Zusammensetzung der Schichten genauer zu untersuchen, wurden REM-Analysen durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Schicht, welche bei einer Stromstärke von 470 A abgeschieden wurde, vorgestellt. Die durchgeführten EDX-Analysen zeigten weitestgehend dieselben Ergebnisse. Eine hellere Bildgebung im REM zeigte, dass in die YSZ-Matrix eine zweite Phase integriert wurde (Abbildung 5.3, a)). Dies bedeutet, dass die mittlere Ordnungszahl der Zweitphase höher war als die von YSZ. Die Verteilung der Zweitphase war homogen in der YSZ-Matrix, jedoch lag die Menge der integrierten Zweitphase unterhalb von 2 % Volumenanteil des Schichtmaterials. Der Volumenanteil dieser Phase wurde mit Hilfe der Bildanalyse von Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops bestimmt.

Eine EDX-Analyse der Schicht zeigte, dass es sich bei den integrierten Partikeln weitestgehend um reines Mo handelte (Abbildung 5.3, b)). Lediglich eines der analysierten Partikel zeigte einen geringen Gehalt an Si, jedoch lag dieser so niedrig, dass es sich nicht um MoSi₂ handeln konnte. In einem Partikel wurde zusätzlich Zr und O nachgewiesen, jedoch ist es möglich, dass es sich nicht um eine Verbindung zwischen Mo und dem Zirkonoxid handelte, sondern dass die Anregungsbirne für die EDX-Analyse über das Partikel hinaus ging, und somit auch die YSZ-Matrix angeregt wurde. Die Partikel selbst besaßen einen unterschiedlichen Deformierungsgrad, was auf einen unterschiedlichen Schmelzzustand beim Auftreffen auf das Substrat schließen ließ. Dennoch konnten sowohl stark deformierte, als auch fast sphärische Partikel als Mo identifiziert werden. Dies kann durch den höheren Schmelzpunkt von Mo im Vergleich zu MoSi₂ erklärt werden, da aufgeschmolzene MoSi₂ Partikel in eine sphärische Form übergehen, in dieser dann Si verdampft und Mo in sphärischer Form zurück bleibt. Wird das Mo-Partikel anschließend im Plasmagasstrahl weiter erhitzt, kann es geschmolzen werden und deformiert beim Auftreffen auf das Substrat.

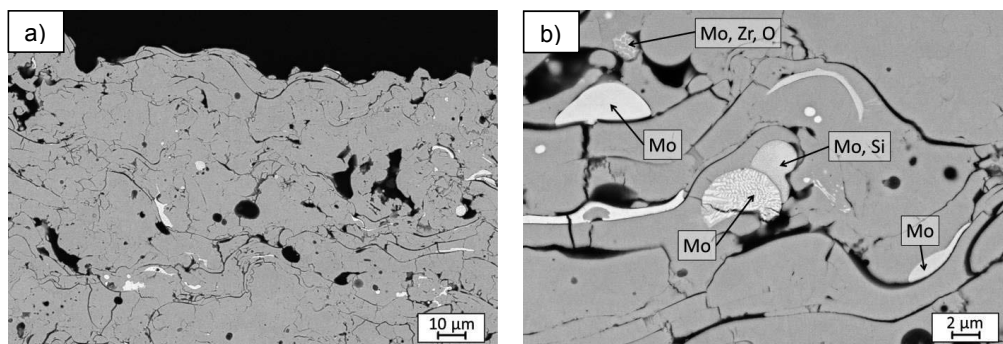


Abbildung 5.3: Aufnahme der REM-Analyse der Schicht hergestellt bei 470 A aus einer Pulvermischung mit einem Massenanteil von 80 % YSZ und 20 % MoSi₂ (Pulver A). a) Übersichtsaufnahme mit verstärktem Kontrast zur besseren Identifikation von Phasen, b) höhere Vergrößerung inklusive EDX-Analyse

Die Ergebnisse der REM Analyse bestätigten, dass der Verlust an Si nicht durch eine Oxidation mit der Luft erklärt werden konnte. Weder in der Abbildung der Sekundärelektronen, in der SiO₂ aufgrund der geringen mittleren Ordnungszahl dunkel erscheinen müsste, noch in der EDX-Analyse konnten Reaktionsprodukte oder Zwischenprodukte der Oxidation in höheren Mengen nachgewiesen werden.

5.1.3 Zusammenfassung

Die Herstellung von Schichten ausgehend von einem Pulvergemisch aus YSZ und MoSi₂ (Pulver A) zeigte, dass MoSi₂ bei Beschichtungsparametern, die für die Abscheidung von YSZ notwendig sind, zersetzt wurde. Dabei kam es zur Bildung von reinem Mo aufgrund einer Evaporation von Si. Sowohl durch eine XRD- als auch durch eine REM- und EDX-Analyse konnten keine Reaktionsprodukte oder Zwischenprodukte der Oxidation von MoSi₂ mit der Luft detektiert werden. Es wird vermutet, dass die Oxidation von MoSi₂ mit Luft während des APS-Prozesses stattfand, das Abdampfen von Si jedoch den ausschlaggebenden Einfluss auf die Partikel besaß. Da diese Zersetzung auch bei niedrigen Stromstärken auftrat, bei denen YSZ aufgrund eines geringen Aufschmelzens im Plasmagasstrahl schlecht als Schicht abgeschieden werden konnte, scheint eine Schichtherstellung auf Basis eines Mischpulvers der beiden Materialien nicht möglich.

5.2 Optimierung von Spritzparametern für MoSi₂-Pulver

Eine Beschichtung mittels Pulvermischung aus YSZ und MoSi₂ unter für YSZ notwendigen Bedingungen erwies sich als nicht realisierbar. Im nächsten Schritt wurden die Beschichtungsparameter für MoSi₂ genauer untersucht. Ziel der Untersuchung war, die Parameter zu identifizieren, die für eine Abscheidung von MoSi₂ ohne Zersetzung notwendig sind, um anschließend eine Möglichkeit zu finden, eine Mischschicht aus MoSi₂ und YSZ herzustellen.

5.2.1 Injektion von MoSi₂ am Brennerausgang

Schichtherstellung

Für die ersten Untersuchungen zum Verhalten von MoSi₂ während des APS-Prozesses wurde reines MoSi₂-Pulver mit einer Partikelgröße von $d_{50} = 6,4 \mu\text{m}$ (Pulver A) verwendet. Das Modell des Plasmagasbrenners wurde von Triplex-Pro 210 zu F4 gewechselt, da bei der Nutzung des F4-Brenners bei gleicher Leistung eine geringere Plasmagastemperatur erreicht wird. Zusätzlich wurde an Stelle von Helium (He) Wasserstoff (H₂) und Stickstoff (N₂) zusätzlich zum Argon (Ar) als Plasmagas verwendet. Dadurch wurde, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, die Plasmagastemperatur gesenkt und es kam zu langsameren Energieübertragungen vom Plasma auf die Pulverpartikel. Da es sich um ein sehr feines Pulver mit schlechten Fließeigenschaften handelte, wurde der in Kapitel 3.1 beschriebene C60-Förderer verwendet, um einen Pulverstau zu verhindern. Eine gleichmäßige Förderung konnte jedoch auch dadurch nicht erzielt werden. Die Spritzdistanz wurde auf 75 mm verringert, um die Verweildauer der Partikel im Plasmagasstrahl zu verkürzen, wobei 75 mm den geringsten möglichen Abstand darstellte, wenn Stahl als Substrat verwendet wurde.

Die Stromstärke wurde zu Beginn der Versuche so eingestellt, dass die Leistung des F4-Brenners der bei den Vergleichsschichten verwendeten Leistung des Triplex-Pro-Brenners entsprach. Ausgehend von diesem Wert wurde die Stromstärke bis zu einem Minimum von 150 A gesenkt. Eine weitere Verringerung der Stromstärke war aus technischen Gründen nicht möglich. Im Folgenden soll eine Auswahl der Beschichtungen exemplarisch diskutiert werden.

Tabelle 5.2: Beschichtungsparameter zur Abscheidung von reinem MoSi₂ (Pulver A) bei Injektion am Brennerausgang

Stromstärke [A]	Plasmagas [slpm]	Spritzdistanz [mm]	Schichtdicke / Übergang [μm]
350	Ar : H ₂ 40 : 10	75	35,2
150	Ar : H ₂ 40 : 10	75	13,7
150	Ar : N ₂ 40 : 10	75	28,2

Die geringere Schichtdicke für eine geringere Stromstärke zeigte, dass die Partikel schlechter im Plasmagasstrahl aufgeschmolzen wurden. Jedoch war ein Vergleich der Schichtdicken kritisch, da durch die Unregelmäßigkeiten in der Pulverförderung nicht gewährleistet war, dass für alle Schichten die gleiche Menge an Pulver in den Plasmagasstrahl injiziert wurde. Zusätzlich ist es möglich, dass es während des Förderns des Pulvers zu einer Art Entmischung des Pulvers kam. Dadurch könnten kleinere Partikel eher in die Förderlinie geraten als grobe Partikel, was bedeutet, dass je nach Partikelgrößenzusammensetzung der Schmelzgrad im Plasmagasstrahl unterschiedlich war.

Weiterführende Versuche wurden mit 2 MoSi₂-Pulvern durchgeführt, die zusätzlich Al und B enthielten, da sowohl Al als auch B für den späteren Selbstheilungsprozess essentiell sind. Eines der verwendeten Pulver besaß einen Partikeldurchmesser von $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ und einen Massenanteil von 6 % Al und 2 % B (Pulver D), und das andere eine Korngröße von $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ mit einem Massenanteil von 2 % Al und 2 % B (Pulver C). Weitere Details zu den verwendeten Pulvern sind in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 aufgeführt. In diesen Versuchen wurde als Plasmagasbrenner der Triplex-Pro-Brenner genutzt, da dieser eine höhere Stabilität des Plasmagasstrahls besitzt, und eine Verwendung des F4-Brenners nicht die gewünschten Vorteile ergab. Die Stromstärke wurde so gering wie möglich gewählt. Als Plasmagas wurde nur Ar verwendet, um die Temperatur des Plasmagasstrahls gering zu halten.

Tabelle 5.3: Beschichtungsparameter zur Abscheidung von Pulver C und Pulver D bei Injektion am Brennerausgang

Stromstärke [A]	Plasmagas [slpm]	Spritzdistanz [mm]	Verwendetes Pulver
200	Ar 75	75	Pulver C
200	Ar 75	75	Pulver D

Ein Vergleich der Schichtdicken pro Brennerübergang war bei diesen Proben nicht möglich, da für die Förderung des feineren Pulvers der C60-Förderer verwendet wurde, während das gröbere Pulver mit Hilfe des Standardförderers verarbeitet werden konnte. Dies bedeutet, dass die Menge an gefördertem Pulver unterschiedlich hoch war.

Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung

Die Schichten aus reinem MoSi₂ (Pulver A) wurden mittels XRD-Analyse (Rietveld-Analyse) auf ihre quantitative Phasenzusammensetzung untersucht. Dabei zeigte sich einerseits ein klarer Einfluss der Stromstärke auf die in der Schicht ermittelte Menge an Mo, Mo-reichen Phasen und MoSi₂. Bei der Verwendung von H₂ als Plasmagaszusatz war deutlich erkennbar, dass der Gehalt an MoSi₂ in der Schicht stieg, wenn die Stromstärke verringert wurde. Die in Abbildung 5.4 gezeigten Werte sind exemplarisch gewählt, jedoch konnte dieser Trend auch ohne eine quantitative Analyse jeder einzelnen Schicht anhand der Reflexintensitätsverhältnisse ermittelt werden. Trotz der Verwendung der niedrigsten möglichen Stromstärke war weiterhin Mo in der Schicht enthalten, und der Gehalt an Mo₅Si₃ relativ hoch. Durch die Verwendung von N₂ als Plasmagaszusatz konnte die Menge an MoSi₂ in der Schicht erhöht werden. Besonders der Gehalt an α -MoSi₂ wurde erhöht, dafür sank jedoch die Menge an β -MoSi₂. Ebenso wurde mehr Mo gebildet als bei der Verwendung von H₂ als Plasmagas. Dies würde bedeuten, dass die Partikel im N₂-enthaltenden Plasmagas einerseits langsamer aufgeschmolzen wurden, dann jedoch die Zersetzung schneller auftrat. Bei der Herstellung der Schichten kam es jedoch zu einer Anhaftung des Pulvers an den Rand des Förderers. Diese Anhaftungen konnten nur durch Erschütterungen gelöst werden. Dieses Pulververhalten spricht für eine Entmischung des

Pulvers in grobe und feine Partikel. Zusätzlich konnten die hier beschriebenen Schichten in Folgeversuchen nicht reproduziert werden. Es ist entsprechend wahrscheinlicher, dass aufgrund der unregelmäßigen Förderung und der dadurch entstehenden Entmischung des Pulvers zwischen groben und feinen Partikeln in der Probe ein höherer Anteil an besonders feinen Partikeln enthalten war, die sich schnell zersetzt haben, und zusätzlich einige grobe Partikel, die weiterhin als MoSi_2 vorlagen.

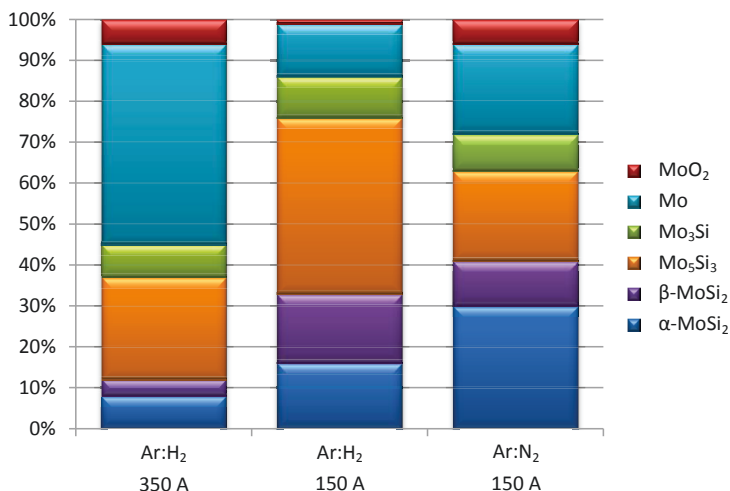


Abbildung 5.4: Quantitative XRD-Analyse (Rietveld-Analyse) der Schichten hergestellt aus reinem MoSi_2 injiziert am Brennerausgang unter Verwendung des F4-Brenners bei unterschiedlichen Stromstärken und Plasmagaszusammensetzungen

Eine genaue Beurteilung der Ergebnisse war folglich schwierig. Dennoch zeigten die durchgeführten Versuche, dass selbst bei der geringsten möglichen Stromstärke, bei welcher der Brenner noch betrieben werden konnte, kein reines MoSi_2 abgeschieden werden konnte.

Da der Einfluss der Partikelgröße auf den Schmelzprozess im Plasmagasstrahl hoch ist, wurden Versuche mit zwei unterschiedlich groben MoSi_2 -Pulvern durchgeführt. Das Pulver mit dem kleineren Partikeldurchmesser enthielt einen Massenanteil von 6 % Al und 2 % B (Pulver D), wohingegen das größere Pulver einen Massenanteil von 2 % Al und 2 % B (Pulver C) besaß. Weil die Verwendung von H_2 oder N_2 als Plasmagaszusatz nicht die erhofften Resultate hervorbrachte, wurde in den Versuchen nur Ar als Plasmagas verwendet. Von den abgeschiedenen Schichten wurden Querschliffe hergestellt, um die Mikrostruktur vergleichen zu können. Beide Proben wiesen eine Vielzahl an unterschiedlichen Phasen auf, jedoch schien der Anteil an helleren Phasen, also von Mo-reichen Phasen für die Schicht, welche mit dem feineren Pulver (Pulver D) hergestellt wurde, höher zu sein. Besonders die bei der Abscheidung verformten Partikel schienen durch das Plasmaspritzen einen hohen Anteil an Si verloren zu haben. Bei der in den Aufnahmen dunkler erscheinenden Phase handelte es sich um Al- und Si-reiche Phasen, wobei nicht genau bestimmt werden konnte, welche Zusammensetzung diese Phasen besaßen.

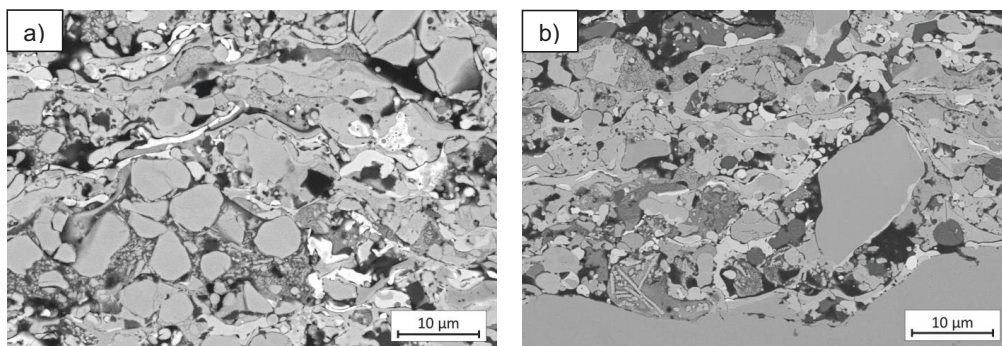


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der Schichten aus Pulver C und Pulver D bei Injektion am Brennerausgang. a) Pulver D Al, b) Pulver C

Von den in Abbildung 5.5 gezeigten Positionen im Querschliff wurden zusätzlich EDX-Elementarverteilungsbilder aufgenommen. In diesen war erkennbar, dass in beiden Schichten eine relativ homogene Verteilung an Si vorlag, mit Ausnahme einiger Partikel, die besonders Mo-reich waren und bereits im SE-Bild hell erschienen. Diese homogene Verteilung bedeutet jedoch nicht, dass wirklich hauptsächlich MoSi_2 abgeschieden wurde.

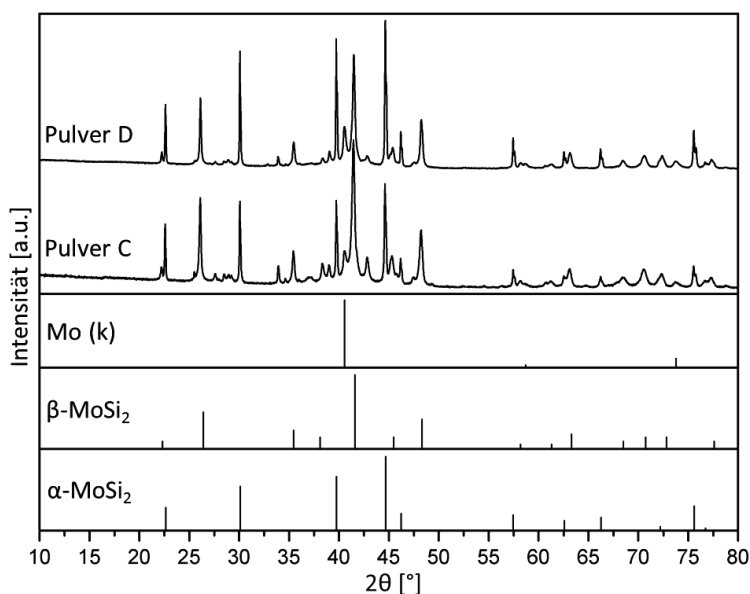


Abbildung 5.6: Diffraktogramm der Schichten aus Pulver C und Pulver D Massenanteil B bei Injektion am Brennerausgang inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (Mo (k) (Referenznummer): 01-071-4645, β - MoSi_2 (Referenznummer): 00-017-0917, α - MoSi_2 (Referenznummer): 00-041-0612)

Eine genauere Untersuchung der Phasenzusammensetzung der Schicht erfolgte mit Hilfe einer XRD-Analyse. Da die Schichten eine ähnliche Mikrostruktur besaßen, war es möglich, die Reflexintensitäten miteinander zu vergleichen, um eine Aussage über die quantitative

Zusammensetzung der Schichten im Vergleich zueinander zu treffen. In den Schichten konnte neben α - und β - MoSi_2 und Mo ebenfalls Mo_5Si_3 , MoB_2 , B_5Mo_2 und SiO_2 in geringen Mengen nachgewiesen werden. Jedoch waren die Reflexe für diese Materialien sehr gering. Um die Reflexintensitäten vergleichen zu können, wurde für jedes Material ein eindeutig zuordenbarer Reflex ausgewählt. Dieser wurde zu der Reflexhöhe der anderen Materialien in der Schicht ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle 5.4: Reflexintensitätsverhältnis der gespritzten Schichten aus Pulver C und Pulver D bei Injektion am Brennerausgang.

Reflexverhältnis	Pulver C	Pulver D
Mo (ca. $40,5^\circ 2\theta$) / β - MoSi_2 (ca. $41,4^\circ 2\theta$)	1/3,57	1/2,5
Mo(ca. $40,5^\circ 2\theta$) / α - MoSi_2 (ca. $44,6^\circ 2\theta$)	1/2,56	1/3,23
α - MoSi_2 (ca. $44,6^\circ 2\theta$) / β - MoSi_2 (ca. $41,4^\circ 2\theta$)	1/1,39	1/0,78

Durch die Erhöhung der Partikelgröße stieg der Gehalt an β - MoSi_2 im Vergleich zum Mo-Gehalt in der Schicht. Gleichzeitig sank das Verhältnis von α - MoSi_2 zum Mo. Dies war dadurch zu erklären, dass aufgrund der höheren Partikelgröße das Volumen-Oberflächen-Verhältnis stieg. Das Gesamtverhältnis von MoSi_2 zu Mo in der Schicht, welche mit Pulver C hergestellt wurde, war besser als in der Schicht, welche mit Pulver D wurden, was darauf schließen ließ, dass weniger Mo in dieser Schicht enthalten war. Der erhöhte Gehalt an β - MoSi_2 in den Schichten, welche mit Pulver C hergestellt wurden, deutet darauf hin, dass aufgeschmolzene, aber nicht zersetzte Partikel abgeschieden wurden. Im Gegensatz dazu sprach der erhöhte Gehalt an α - MoSi_2 in den Schichten, welche mit Pulver D hergestellt wurden, dafür, dass in diesem Fall eher nur teilweise aufgeschmolzene Partikel als MoSi_2 abgeschieden wurden und Partikel, die komplett aufgeschmolzen waren, bereits einer Zersetzung des Materials unterlagen. Dieser Ansatz betrachtet nicht die weiteren mittels XRD identifizierten Phasen, jedoch war ihr Anteil gering genug, um die durch den Reflexintensitätsvergleich erhaltenen Ergebnisse nicht ausschlaggebend zu beeinflussen.

Die Untersuchungen zeigten, dass ein möglichst grobes Pulver für die Herstellung von MoSi_2 -Schichten verwendet werden sollte. Dabei ist zu beachten, dass die Stromstärken, bei denen die untersuchten Schichten hergestellt wurden, nicht ausreichend sind, um YSZ aufzuschmelzen. Für die Herstellung von Mischschichten aus YSZ und MoSi_2 muss folglich ein anderer Ansatz gewählt werden.

5.2.2 Schichtherstellung über MoSi_2 -Injektion mit Abstand zum Brennerausgang

Die Beschichtung mittels MoSi_2 benötigt niedrige Plasmagastemperaturen, damit eine Zersetzung des Materials verhindert werden kann. Jedoch muss das Plasmagas eine ausreichende Energie besitzen, um YSZ aufzuschmelzen, wenn homogene Mischschichten aus

beiden Materialien hergestellt werden sollen. Ein Doppelinjektions-System wurde gewählt (s. Abbildung 3.1), damit die Spritzbedingungen für beide Pulver gleichzeitig erfüllt werden konnten. Die Funktionsweise dieses Systems wurde bereits in Kapitel 3.1 diskutiert. Zu Beginn sollte der optimale Injektionsabstand für das MoSi_2 -Pulver identifiziert werden und in einem weiteren Schritt YSZ gleichzeitig am Brennerausgang in den Plasmagasstrahl injiziert werden.

Schichtherstellung

Bei dem Pulver für die Schichtherstellung über die Injektion von MoSi_2 an verschiedenen Injektionspunkten entlang des Plasmagasstrahls handelte es sich um das bereits in Kapitel 5.2.1 genutzte MoSi_2 mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B und einer Partikelgröße von $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ (Pulver D). Die Stromstärke wurde konstant bei 470 A gehalten, da dies die für die Herstellung der Vergleichsschichten optimierte Stromstärke darstellte. Die Plasmagaszusammensetzung wurde wie für die Herstellung des Vergleichssystems als Mischung aus Ar und He (46 slpm : 4 slpm) gewählt. Zusätzlich zur Injektionsdistanz wurde die Spritzdistanz variiert, um den Aufenthalt der Partikel im Plasmagasstrahl zu verkürzen und so sicher zu stellen, dass die Partikel auf- oder angeschmolzen wurden, jedoch keine Zersetzung des Materials stattfand.

Tabelle 5.5: Beschichtungsparameter zur Abscheidung von Pulver D bei unterschiedlichen Injektions- und Spritzdistanzen

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Schichtdicke / Übergang [μm]
470	200	15	6,4
470	200	30	9,2
470	140	30	12,4
470	100	30	14
470	200	50	1,7
470	140	50	6,1
470	100	50	7,5

Der Einfluss der Spritzdistanz auf die Schichtbildung war in den Schichtdicken pro Übergang erkennbar. Bei einer kurzen Spritzdistanz wurden dickere Schichten gebildet, was einerseits durch eine geringe Zersetzung des Materials erreicht werden könnte, jedoch ebenfalls darauf hindeutet, dass bei hohen Spritzabständen mehr Partikel in den festen Zustand zurückgekehrt waren oder eine feste Außenhülle gebildet hatten. Dadurch wurden weniger Partikel abgeschieden. Bei einer geringen Injektionsdistanz wurde eine geringere Auftragsrate erzielt als bei der Nutzung einer mittleren Injektionsdistanz. Dies könnte ein Anzeichen dafür sein, dass bei einer Injektionsdistanz von 15 mm der Zersetzungsgrad des MoSi_2 noch hoch war. Eine schlechte Abscheidung bei einer Injektionsdistanz von 50 mm kann verschiedene Ursachen

haben. Einerseits ist es möglich, dass die Partikel aufgrund einer zu niedrigen Temperatur nicht ausreichend aufgeschmolzen wurden. Andererseits wurde beobachtet, dass das Pulver nicht mittig in den Plasmagasstrahl injiziert werden konnte. Dies würde bedeuten, dass nur ein Teil der Partikel in den Plasmagasstrahl gelangte und dort aufgeschmolzen wurde.

Die schlechtere Injektion mit steigendem Abstand war auf die Turbulenzen des Plasmagasstrahls zurückzuführen. Da in den durchgeführten Versuchen die Trägergasmenge konstant gehalten wurde, um eine Vergleichbarkeit der Schichten zu erhalten, war eine unterschiedliche Eindringtiefe der Partikel nicht zu vermeiden.

Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung

Alle Schichten wurden mittels XRD-Analyse untersucht, um eine Aussage über die Phasenzusammensetzung treffen zu können. Aufgrund von Übersichtlichkeit werden in Abbildung 5.7 nur die Diffraktogramme von 3 Schichten gezeigt. Der Trend, der anhand der gezeigten Analysen erkennbar ist, gilt auch für die anderen untersuchten Schichten.

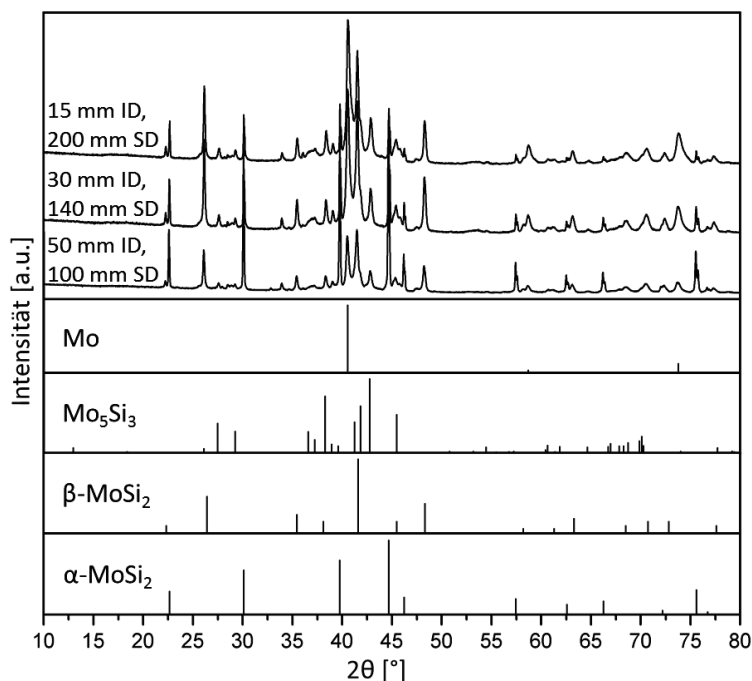


Abbildung 5.7: Diffraktogramm der Schichten aus Pulver D bei unterschiedlichen Injektions- und Spritzdistanzen inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (Mo (Referenznummer): 01-071-4645, Mo₅Si₃ (Referenznummer): 01-076-1578, β-MoSi₂ (Referenznummer): 00-017-0917, α-MoSi₂ (Referenznummer): 00-041-0612)

Neben Mo, Mo₅Si₃, β-MoSi₂ und α-MoSi₂ konnte ebenfalls MoB₂ und MoB in den Schichten nachgewiesen werden. Ein Nachweis der Al enthaltenden Mo(Si,Al)₂-Phase war nicht eindeutig

möglich, da die Reflexe dieser Verbindung mit denen von β -MoSi₂ nahezu identisch waren. An Stelle der in der Hochtemperatur stabilen Phase könnte es entsprechend auch möglich sein, dass Mo(Si,Al)₂ oder eine Mischung beider Materialien detektiert wurde. Die gezeigten Diffraktogramme zeigten, dass durch eine Erhöhung der Injektionsdistanz der Gehalt an Mo in der Schicht sank. Um die hergestellten Schichten miteinander vergleichen zu können, wurden die Reflexhöhenverhältnisse berechnet.

Tabelle 5.6: Reflexintensitätsverhältnis der gespritzten Schichten aus Pulver D bei unterschiedlichen Injektions- und Spritzdistanzen

Reflexverhältnis	SD : 200 mm ID : 15 mm	SD : 200 mm ID : 30 mm	SD : 140 mm ID : 30 mm	SD : 100 mm ID : 30 mm	SD : 200 mm ID : 50 mm	SD : 140 mm ID : 50 mm	SD : 100 mm ID : 50 mm
Mo (ca. 40,5 °2 θ) / α -MoSi ₂ (ca. 44,6 °2 θ)	1/0,42	1/0,88	1/0,81	1/0,87	1/2,17	1/2,06	1/2,45
Mo(ca. 40,5 °2 θ) / β -MoSi ₂ (ca. 41,4 °2 θ)	1/0,80	1/0,90	1/0,92	1/1,06	1/0,61	1/0,90	1/1,10
Mo(ca. 40,5 °2 θ) / Mo ₅ Si ₃ (ca. 42,8 °2 θ)	1/0,36	1/0,38	1/0,35	1/0,37	1/0,64	1/0,50	1/0,44

Bei geringen Injektionsabständen und großen Spritzdistanzen wurde weiterhin viel Mo während des Beschichtens gebildet. Dies war durch die weiterhin hohe eingebrachte Energie auf das Partikel und die längere Aufenthaltszeit im Plasmagasstrahl zurückzuführen. Durch die Erhöhung der Injektionsdistanz wurde zum einen die Zeit des Aufenthaltes im Plasmagasstrahl verringert, und zum anderen sank die durch das Plasma auf die Partikel übertragene Energie, da der Plasmagasstrahl in größerer Entfernung vom Brennerausgang eine geringere Temperatur hat. Dies spiegelte sich entsprechend in den Reflexintensitätsverhältnissen der einzelnen Schichten wider. So wurde bei einer hohen Injektionsdistanz mit kurzer Spritzdistanz am meisten α -MoSi₂ und β -MoSi₂ in der Schicht erhalten. Die Zersetzung des Materials war folglich sehr gering. Bei der Verwendung eines mittleren Injektionsabstandes, stieg der MoSi₂-Gehalt ebenfalls mit Verringerung der Spritzdistanz. Jedoch wurde in diesem Fall mehr β -MoSi₂ gebildet, was dafür spricht, dass die Partikel aufgeschmolzen wurden, jedoch keine Zersetzung stattfand. Bei der Wahl des Injektionsabstandes sollte beachtet werden, dass eine hohe Injektionsdistanz zwar zu einem hohen Gehalt an MoSi₂ in der Schicht führt, jedoch war der Auftragungswirkungsgrad für diese Beschichtungsparameter aufgrund eines hohen Anteils unaufgeschmolzener Partikel sehr gering (s. Tabelle 5.5). Die Injektionsdistanz sollte nicht höher gewählt werden als notwendig, um eine Zersetzung des Materials zu verhindern.

Die Mikrostruktur der bei mittlerem und hohem Injektionsabstand hergestellten Schichten wurde mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops untersucht. Zwar erlaubten diese Aufnahmen keine genauere Aussage über die Zusammensetzung der Schicht, jedoch wurde diese bereits anhand der XRD-Analysen diskutiert. Da eine geringe Injektionsdistanz und hohe Spritzdistanzen zu Schichten mit einem hohen Mo-Gehalt führten, werden diese Schichten im Folgenden nicht weiter diskutiert.

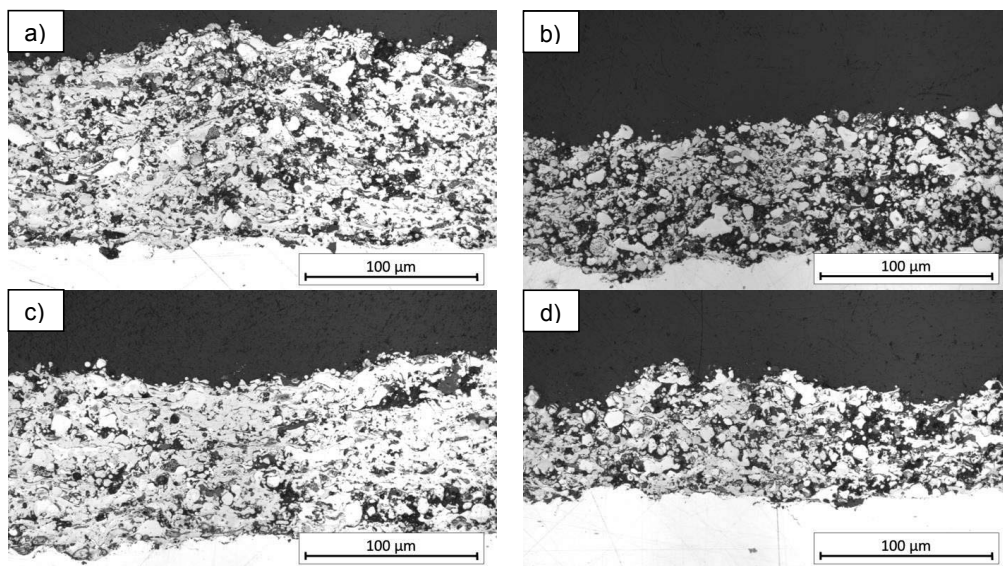


Abbildung 5.8: Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops bei 50-facher Vergrößerung von den Schichten hergestellt aus MoSi_2 + 6 % Massenanteil Al + 2 % Massenanteil B. a) 100 mm Spritzdistanz bei 30 mm Injektionsabstand, b) 100 mm Spritzdistanz bei 50 mm Injektionsabstand, c) 140 mm Spritzdistanz bei 30 mm Injektionsabstand, d) 140 mm Spritzdistanz bei 50 mm Injektionsabstand

Die Dicke der abgeschiedenen Schichten war bei niedrigeren Spritzabständen höher, jedoch schienen die Schichten poröser, was für eine schlechtere Aufschmelzung der Partikel sprach. Es ist entsprechend möglich, dass die Zeit im Plasmagasstrahl zu kurz war, um die Partikel vollständig zu schmelzen und somit eher angeschmolzene Partikel auf das Substrat auftrafen. Die Erhöhung der Injektionsdistanz hatte eine Verringerung der Schichtdicke und eine Erhöhung der Porosität zur Folge. Beides spricht dafür, dass auch in diesem Fall durch eine weitere Verkürzung der Aufenthaltszeit im Plasmagasstrahl die Partikel nicht ausreichend erhitzt wurden. Zusätzlich kam es durch die späte Injektion zu einer starken Verringerung der auf die Partikel übertragbaren Energie. Vergleicht man die abgeschiedenen Partikel bei beiden Injektionsabständen, so fällt auf, dass bei einer höheren Injektionsdistanz eher grobe Partikel abgeschieden wurden. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das genutzte Trägergas konstant gehalten wurde. Durch Verwirbelungen im Plasmagasstrahl, welche mit steigender Entfernung vom Brennerausgang zunahmen, benötigten die Partikel eine höhere Beschleunigung entlang der radialen Injektion, um in das Zentrum des Plasmagasstrahls zu gelangen. Durch einen zu geringen Trägergasstrom ist es möglich, dass nur grobe Partikel, die eine höhere Masse und somit eine erhöhte Trägheit besitzen, vollständig injiziert wurden. Kleine Partikel wurden entweder direkt abgelenkt oder nur teilweise injiziert, weshalb diese nicht oder nur selten in der Schicht abgeschieden wurden. Eine Optimierung des Fördergases ist folglich für jeden Injektionsabstand notwendig.

5.2.3 Partikeldiagnostik bei Injektion von MoSi_2 über den Doppelinjektor

Um den Schmelzgrad des Materials bestimmen zu können, wurde mit Hilfe des DPV 2000-Diagnostik-Systems die Temperatur von Partikeln im Plasmagasstrahl untersucht. Es wurden 3 verschiedene Injektionsdistanzen (20 mm, 30 mm und 50 mm) betrachtet, wobei die Fördergasmenge (FG) angepasst wurde. Da das zuvor genutzte Pulver D eine Zersetzung während des Spritzens selbst bei hohen Injektionsdistanzen zeigte, wurde ein weiteres Pulver untersucht. Dieses MoSi_2 -Pulver besaß eine Partikelgröße von $45\text{ }\mu\text{m}$ und keine Zusätze

an Al und B (Pulver B) (s. Kapitel 3.2.1). Dabei wurde eine Analysendistanz von 100 mm gewählt, da dieser Abstand einen geringen Verlust an Si gezeigt hatte. Durch diese Wahl konnte ebenfalls untersucht werden, ob bei hohen Injektionsdistanzen die Aufenthaltszeit im Plasmagasstrahl zu gering war, um ein Aufschmelzen der Partikel zu garantieren. Um eine statistische Verteilung zu erhalten, wurden für die Injektionsdistanzen 20 mm und 30 mm 5000 Partikel gemessen. Da die Detektionsrate bei einem Injektionsabstand von 50 mm sehr gering war, wurden insgesamt nur 1350 Partikel analysiert. Die DPV-Messungen zeigten eine klare Steigerung der Partikeltemperatur bei geringeren Injektionsdistanzen. In Abbildung 5.9 wurde ebenfalls die Schmelztemperatur von MoSi_2 als gestrichelte Linie eingetragen. Die Messungen für jeden Injektionsabstand wurden einer Gauß-Funktion angepasst. Zusätzlich zu einer Gauß-Funktion, welche die Gesamtverteilung beschreibt, konnten bimodale Anpassungen erhalten werden. Diese bimodalen Verteilungen treten dann auf, wenn ein Partikel entweder erstarrt oder schmilzt, oder wenn zusätzliche Energie genutzt wird, um Material in die Gasphase umzuwandeln. Durch die notwendige eingebrachte Energie verweilen die Partikel eine längere Zeit bei der entsprechenden Temperatur, wodurch sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhöht, und mehr Partikel bei dieser Temperatur detektiert werden.

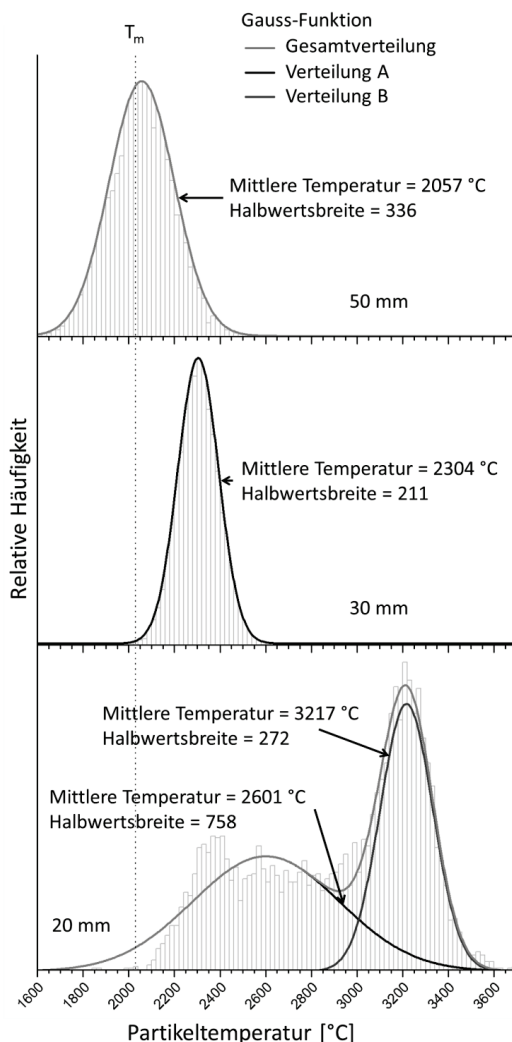


Abbildung 5.9: Partikeltemperaturverteilung von Pulver B bei 20 mm (4 slpm FG), 30 mm (4 slpm FG) und 50 mm (8 slpm FG) Injektions-distanz mit einer Spritzdistanz von 100 mm für eine Stromstärke von 470 A inklusive der Schmelztemperatur von MoSi_2 (T_m).

Eine bimodale Verteilung kann genutzt werden, um diese Übergangszustände zu identifizieren. In Abbildung 5.9 beschreibt die Gauß-Funktion der Verteilung A den Anteil der Partikel, die im geschmolzenen Zustand vorlagen, während Verteilung B die Partikel beinhaltet, die bereits eine Gasphasenhülle um sich aufgebaut hatten.

Bei einer Injektionsdistanz von 50 mm ist als Gauß-Funktion nur die Gesamtverteilung angegeben, da eine Unterscheidung zwischen geschmolzenen und festen Partikeln nicht möglich war. Dennoch zeigte die Grafik, dass die Partikeltemperatur für fast die Hälfte der Partikel unterhalb und die mittlere Temperatur der Partikel nur circa 30 °C oberhalb der Schmelztemperatur von MoSi₂ lag. Dies bedeutet, dass bei dieser Injektionsdistanz ein Großteil des Pulvers nicht als Schicht abgeschieden werden konnte, da für den gewählten APS-Prozess ein Auf- bzw. Anschmelzen der Partikel essentiell für die Schichtbildung ist (s. Kapitel 2.2.1). Wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt, führt eine hohe injektionsdistanz zu geringen Schichtdicken und hohen Porositäten innerhalb der Schicht.

Durch die Reduktion der Injektionsdistanz auf 30 mm stieg die Partikeltemperatur und lag für alle Partikel oberhalb der Schmelztemperatur von MoSi₂. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass alle Partikel im geschmolzenen oder zumindest stark angeschmolzenem Zustand vorlagen. Die schmale Verteilung der Partikel lässt vermuten, dass keine Gasphase gebildet wurde.

Eine weitere Reduktion der Injektionsdistanz auf 20 mm führte zu einer starken Erhöhung der Partikeltemperatur. Die Partikel der Verteilung A lagen dabei weiterhin im geschmolzenen Zustand vor. Die bimodale Verteilung entspricht dem zuvor beschriebenen Phänomen, welches bei der Entwicklung einer Gasphase auftritt. Partikel der Verteilung B besaßen im Mittel eine Temperatur, die über 1000 °C oberhalb der Schmelztemperatur von MoSi₂ lag. Diese Partikel haben während des Aufenthaltes im Plasmagasstrahl eine Gashülle um sich herum gebildet. Die Entwicklung einer Gashülle ist für das Beschichten mit MoSi₂ nachteilig, da dadurch Si verdampfen kann und sich somit Mo-reiche Phasen und Mo bilden.

Die Untersuchungen mit dem DPV 2000-Diagnostik-System haben gezeigt, dass für das genutzte Pulver B eine Injektionsdistanz von circa 30 mm ideal war, da alle Partikel bereits aufgeschmolzen waren und keine Partikel mehr vorlagen, deren Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur lag. Zusätzlich waren die Partikel noch nicht so weit erhitzt, dass sich eine sie umgebende Gasphase gebildet hatte, was bedeutet, dass keine nennenswerte Zersetzung des Materials eingesetzt hatte.

Da bei der Herstellung von Mischschichten aus YSZ und MoSi₂ ebenfalls YSZ am Brennerausgang injiziert wird, wurde der Einfluss des zur Förderung des YSZ genutzten Fördergases untersucht. Eine Untersuchung der Partikeltemperatur bei einer gleichzeitigen Injektion von YSZ wird in Kapitel 5.3 diskutiert. Um den Einfluss des Fördergases zu bestimmen, wurde eine Injektionsdistanz von 30 mm gewählt, um das MoSi₂ Pulver B zu injizieren, wobei die Messdistanz wieder auf 100 mm festgelegt wurde. Das Fördergas, welches im nächsten Schritt zur Injektion von YSZ am Brennerausgang genutzt werden sollte, wurde zwischen 0 slpm, 2 slpm, 4 slpm und 6 slpm variiert. Für jede Messung wurde der Analysenkopf des DPV

2000-Diagnostik-Systems neu justiert, um die Positionen zu analysieren, an der ein Maximum an Partikeln detektiert werden konnte. Diese Justierung zeigte, dass durch die Erhöhung des YSZ-Fördergases der Partikelstrahl aufgrund von induzierten Turbulenzen abgelenkt wurde. Die Analyse der Partikeltemperatur ergab, dass diese durch eine höhere Menge an Fördergas reduziert wurde. Jedoch war eine signifikante Verringerung der Partikeltemperatur erst bei einer Fördergasrate von 6 slpm detektierbar. Abbildung 5.10 zeigt die Verteilung der Partikeltemperatur und der Partikelgeschwindigkeit bei einer YSZ-Fördergasmenge von 2 slpm und 6 slpm.

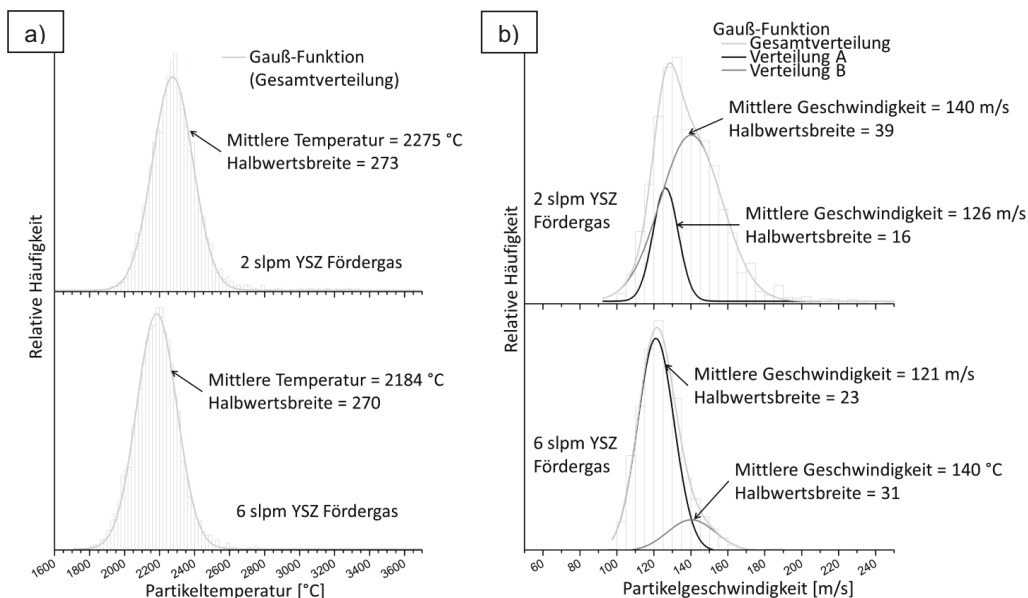


Abbildung 5.10: Partikeltemperaturverteilung (a) und Partikelgeschwindigkeitsverteilung (b) von Pulver B bei 30 mm (4 slpm FG) Injektionsdistanz mit einer Spritzdistanz von 100 mm für eine Stromstärke von 470 A bei 2 slpm und 6 slpm YSZ-Fördergas.

Die Standardfördergasrate für die Injektion von YSZ liegt bei 2 slpm. Bei einer Verwendung dieser Menge an Fördergas war die Reduzierung der Partikeltemperatur gering und alle gemessenen Partikel besaßen weiterhin eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von MoSi_2 . Zusätzlich zur Partikeltemperatur wurde die Partikelgeschwindigkeit analysiert. Auch diese war abhängig von der Fördergasmenge und sank, je mehr Fördergas am Brennerausgang genutzt wurde. Zurückzuführen ist dies ebenfalls auf Verwirbelungen des Plasmagasstrahls. Die Nutzung von höheren Fördergasströmen hatte einen signifikanten Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit, wohingegen die Verwendung von 2 slpm nur eine geringe Veränderung hervorrief. Dennoch kann es aufgrund der Empfindlichkeit des MoSi_2 durch eine geringe Reduzierung der Partikelgeschwindigkeit, welche einen längeren Aufenthalt im Plasmagasstrahl bewirkt, zu einer höheren Zersetzungsrate des Materials kommen. Spritzbedingungen, die für die Schichtabscheidung von MoSi_2 festgelegt wurden, können nicht ohne eine wiederholte Optimierung auf ein System aus YSZ und MoSi_2 übertragen werden.

5.2.4 Zusammenfassung

Für die Herstellung von Schichten aus MoSi_2 wurden verschiedene Ansätze gewählt. Durch die Injektion des Pulvers am Brennerausgang konnten Schichten mit einem geringen Gehalt an Mo in der Schicht hergestellt werden, solange die Stromstärke, bei welcher der Brenner betrieben wurde, sehr niedrig war. Durch diese niedrige Stromstärke war die Temperatur des Plasmagasstroms gering, und es stand weniger Energie zur Verfügung, die auf die MoSi_2 -Partikel übertragen werden konnte. Dennoch konnte selbst bei der geringsten für den Brenner möglichen Stromstärke eine Zersetzung des Materials und die Abscheidung von Mo nicht verhindert werden. Durch die Verwendung eines gröberen Pulvers war es möglich, das Abdampfen von Si weiter zu reduzieren, jedoch waren weiterhin sehr geringe Stromstärken notwendig. Eine so geringe Stromstärke wäre jedoch nicht ausreichend, um YSZ aufzuschmelzen. Da eine Mischschicht aus YSZ und MoSi_2 hergestellt werden sollte, musste eine Option gefunden werden, wie die Beschichtungsbedingungen für beide Materialien gleichzeitig erfüllt werden konnten.

Um diese hochgradig unterschiedlichen Bedingungen für beide Pulver zu realisieren, wurde ein Doppelinjektor genutzt. MoSi_2 wurde in einem definierten Abstand zum Brennerausgang in den Plasmagasstrahl injiziert. Durch diese spätere Injektion gelangten die Partikel erst in den Plasmagasstrahl, wenn dieser schon einen Teil seiner Energie verloren hatte. Untersuchungen haben belegt, dass durch diese Methode MoSi_2 -Schichten mit einem geringen Gehalt an Mo hergestellt werden konnten. Durch die Nutzung dieser Doppelinjektion war es möglich, Stromstärken zu verwenden, bei denen YSZ aufgeschmolzen werden würde und sich mit einer ausreichenden Auftragsrate abscheiden lassen würde.

Untersuchungen mit Hilfe des DPV 2000-Diagnostik Systems haben gezeigt, dass die Injektionsdistanz einen hohen Einfluss auf die Temperatur der Partikel im Plasmagasstrahl besaß. Bei der Verwendung MoSi_2 Pulvers B wurden die Partikel bei einer hohen Injektionsdistanz (50 mm) nur unzureichend aufgeschmolzen. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Schichtherstellung mit dem feineren Pulver D unter Verwendung dieser Injektionsdistanz gemacht. Zwar wurde dadurch die Zersetzung des Pulvers verhindert, jedoch war die Effizienz der Abscheidung sehr gering. Im Gegensatz dazu wurden bei einem geringeren Injektionsabstand (20 mm) die Partikel noch zu sehr erhitzt, so dass sich eine Gasphase um sie herum bildete. Diese Gasphasenbildung bedeutet, dass das Material sich sehr leicht zersetzen kann, und es somit zu einem hohen Gehalt an Mo und Mo-reichen Phasen in der Schicht kommt. Für das verwendete Pulver B konnte über die Analyse der Partikeltemperatur eine Injektionsdistanz von circa 30 mm als optimal identifiziert werden. Die Partikeltemperatur lag für alle Partikel oberhalb der Schmelztemperatur des MoSi_2 , jedoch zeigte die Temperaturverteilung, dass keine Partikel vorhanden waren, die bereits eine Gashölle gebildet hatten. Bei dieser Injektionsdistanz sollte es möglich sein, MoSi_2 -Schichten ohne einen Verlust an Si herzustellen.

Weitere Messungen mit dem DPV 2000-Diagnostik-System zeigten, dass auch das Fördergas, welches für die Injektion von YSZ verwendet wird, einen Einfluss auf die Partikeltemperatur und die Partikelgeschwindigkeit des MoSi_2 -Pulvers besitzt. Dies muss beachtet werden, wenn YSZ

und MoSi_2 gleichzeitig in den Plasmagasstrahl injiziert werden, um eine Mischschicht herzustellen. So kann es notwendig sein, dass zuvor die für die Abscheidung von MoSi_2 optimierten Beschichtungsparameter verändert werden müssen. Eine Reduktion der Geschwindigkeit der Partikel hat einen längeren Aufenthalt im Plasmagasstrahl zur Folge, wodurch mehr Energie auf die Partikel übertragen werden kann, was zu einer Zersetzung beitragen würde. Im Folgenden wurden die Beschichtungsparameter aufgrund dieser Erkenntnisse nicht mehr für reine MoSi_2 Schichten optimiert, sondern direkt auf die Herstellung der Mischschichten aus YSZ und MoSi_2 angepasst.

5.3 Herstellung von YSZ- MoSi_2 -Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von reinem MoSi_2

Für die ersten Mischschichten wurde ein grobes MoSi_2 -Pulver verwendet, mit dem auch die Partikeldiagnostik durchgeführt wurde. Um genauere Erkenntnisse über die Partikeltemperaturen während des Spritzens zu erhalten, wurde für das System eine Messung mit dem DPV 2000-Diagnostik-System durchgeführt. Diese zeigte, dass die MoSi_2 -Partikel aufgrund ihrer Temperatur klar von den YSZ-Partikeln unterschieden werden konnten (Abbildung 5.11).

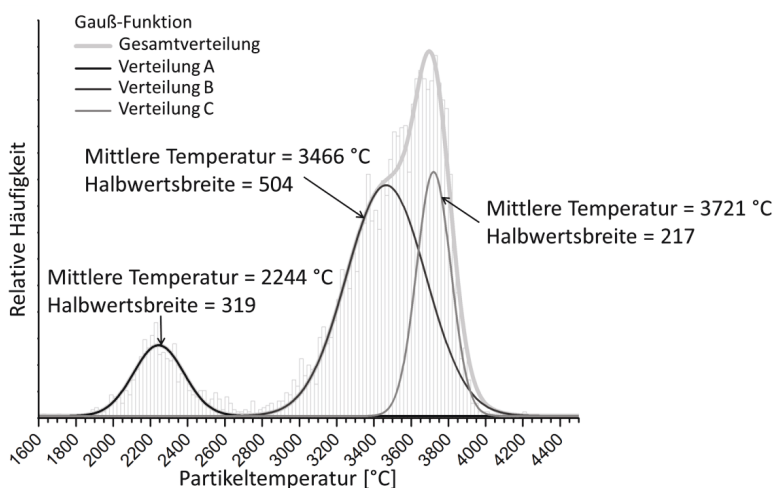


Abbildung 5.11: Partikeltemperaturverteilung von Pulver B bei 30 mm Injektionsdistanz und YSZ bei Injektion am Brennerausgang mit einer Spritzdistanz von 100 mm für eine Stromstärke von 470 A.

Die Werte für die Partikeltemperatur des MoSi_2 -Pulvers in diesem Gemisch unterschieden sich von den Werten, die ohne die Injektion des YSZ gemessen wurden (Abbildung 5.9). Die Verteilung der Temperaturwerte war breiter geworden, so dass ein geringer Teil der Partikel unterhalb der Schmelztemperatur des MoSi_2 lag. Zusätzlich war die mittlere Temperatur der Partikel um circa 60 °C gesunken. Diese Reduktion der Temperatur und auch die Verbreiterung der Verteilung konnte auf den Einfluss des Trägergases des YSZ zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 5.10). Durch diesen kam es zu zusätzlichen Verwirbelungen im Plasmagasstrahl und zu einer Reduktion der Temperatur der MoSi_2 -Partikel. Trotz dieser leichten Veränderungen

sollte eine Schichtabscheidung von MoSi_2 und YSZ bei den gewählten Beschichtungsparametern die gewünschte Mischschicht, ohne einen hohen Verlust an Si, erzeugen. Für die Temperaturmessungen wurde eine Analysedistanz von 100 mm gewählt, da dies den später verwendeten Spritzabstand darstellt. Eine Gaußfunktion wurde auf die Verteilung der Partikeltemperaturen angepasst, wobei einerseits die Gesamtverteilung und andererseits einzelne Anpassungen für die Verteilungen ermittelt wurden (Abbildung 5.11). Verteilung A entsprach dabei der Temperaturverteilung der MoSi_2 -Partikel die aufgrund der späteren Injektion eine geringere Temperatur erfahren hatten. Verteilung B und C repräsentierten YSZ-Partikel, wobei die bimodale Verteilung dafür sprach, dass sich um einen Teil der YSZ-Partikel bereits eine Gashölle gebildet hatte. Die Temperatur der YSZ-Partikel lag klar oberhalb des Schmelzpunktes von YSZ, weshalb die bimodale Verteilung nicht durch ein Aufschmelzen oder Erstarren erklärt werden konnte, sondern klar für die Entwicklung einer Gashölle sprach. Eine Messung der Partikeltemperatur bei gleichen Bedingungen für die Injektion von YSZ ohne MoSi_2 zeigte, dass keine signifikanten Veränderungen der Temperatur der YSZ-Partikel durch die gleichzeitige Injektion von MoSi_2 hervorgerufen wurden.

5.3.1 Schichtherstellung

Für die Herstellung der Mischschichten aus YSZ und MoSi_2 Pulver B wurden die zuvor ebenfalls bei der Partikeldiagnostik verwendeten Spritzparameter genutzt. Dabei wurde zu Beginn ein Substrat aus rostfreiem Stahl beschichtet um die Mikrostruktur genauer zu analysieren. Im Anschluss daran erfolgte die Fertigung von Gradientenzyklrierproben mit denselben Beschichtungsparametern, um diese im Zyklertest zu untersuchen.

Tabelle 5.7: Beschichtungsparameter für Mischschichten aus YSZ und Pulver B

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Schichtdicke / Übergang [µm]
470	100	30	36

Für die Gradientenzyklertests wurde zuerst eine circa 130 µm dicke Schicht aus YSZ und MoSi_2 auf die HVS aufgebracht. Tabelle 5.7 zeigt die verwendeten Spritzparameter. Anschließend wurde eine 350 µm dicke Schicht YSZ als oberste Lage aufgebracht, wobei die Standardparameter für die Vergleichsschicht (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.1) genutzt wurden. Das gesamte System besaß eine Dicke von circa 480 µm, was etwas mehr war als die WDS-Dicken der Vergleichsschichten.

5.3.2 Thermozyklrierung

Für die Thermozyklrierung wurden dieselben Bedingungen gewählt wie für das Vergleichssystem (vgl. Kapitel 4.1). Die genauen Parameter der Gradientenzyklrierung sind in Kapitel 3.6 zu finden. Die Proben versagten nach 6 bzw. 8 Zyklen, wobei sich nicht nur ein Teil der Schicht, sondern die Schicht insgesamt vom Substrat löste. Zusätzlich war die abgelöste Schicht stark gewölbt.

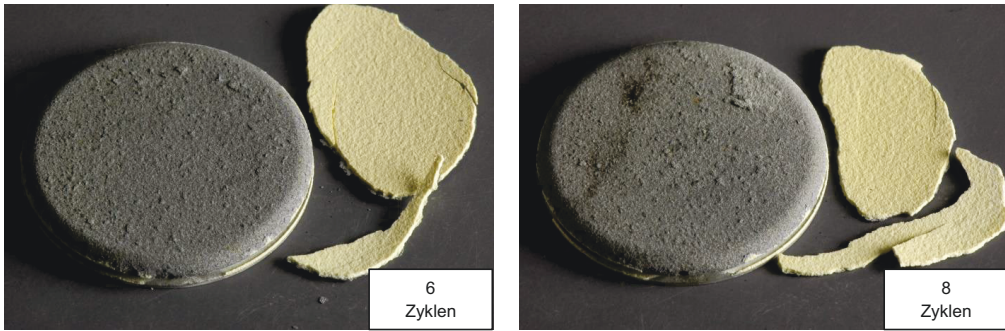


Abbildung 5.12: Fotografien der WDS-Systeme mit einer Mischschicht aus YSZ und Pulver B nach 6 bzw. 8 Zyklen im Gradiententest

Aufgrund der dunklen Fläche auf dem Substrat nach der Ablösung der Schichten lag die Vermutung nahe, dass ein Versagen zwischen WDS und HVS auftrat. Jedoch besaß die YSZ-MoSi₂-Schicht ebenfalls eine graue Farbe, weshalb nicht ausgeschlossen werden konnte, dass das Versagen innerhalb der Mischschicht auftrat. Dies wurde im Folgenden durch XRD- und REM-Analysen untersucht.

5.3.3 Mikrostrukturanalyse und Zusammensetzung

Um die Zusammensetzung der YSZ-MoSi₂-Schicht zu bestimmen, wurde eine XRD-Analyse durchgeführt (Abbildung 5.13).

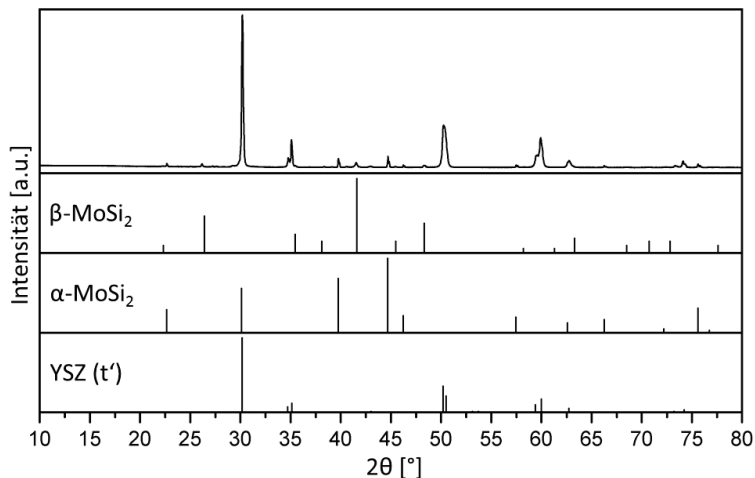


Abbildung 5.13: Diffraktogramm der Schicht aus Pulver B injiziert mit 30 mm Injektionsabstand und YSZ injiziert am Brennerausgang bei 470 A und 100 mm Spritzdistanz inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (β-MoSi₂ (Referenznummer): 00-017-0917, α-MoSi₂ (Referenznummer): 00-041-0612, YSZ (t') (Referenznummer): 00-048-0224)

Diese zeigte, dass ein besonders geringer Gehalt an Mo in der Schicht vorhanden war, und nur geringe Mengen an Mo_5Si_3 detektierbar waren. Eine quantitative XRD-Analyse der Schicht ergab einen Massenanteil von 89 % YSZ, 4 % $\beta\text{-MoSi}_2$ und 6 % $\alpha\text{-MoSi}_2$. Mo und Mo_5Si_3 konnten nur mit einem Massenanteil von jeweils weniger als 1% detektiert werden, was bedeutet, dass die Zersetzung des MoSi_2 durch die gewählten Beschichtungsparameter weitestgehend verhindert werden konnte. Der Massenanteil von MoSi_2 in der Schicht war mit insgesamt 10 % niedriger als die für eine selbstheilende Schicht definierten 20 %. Jedoch muss beachtet werden, dass bei der XRD-Analyse nur die ersten 10 μm der Schicht analysiert wurden. Waren diese 10 μm nicht repräsentativ für die Schicht, so kann der erhaltene Wert von dem eigentlichen Anteil eines Materials abweichen. Mit Hilfe einer Bildanalyse konnte dies genauer untersucht werden.

Eine mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops gemachte Aufnahme wurde mittels Bildanalyse ausgewertet, und die Porosität und der Volumenanteil an MoSi_2 bestimmt. Da die Dichte von MoSi_2 sehr nah an der von YSZ liegt, konnte der ermittelte Wert mit den durch die XRD-Analyse gefundenen Anteilen verglichen werden. In der Bildanalyse konnte keine Verifizierung zwischen Mo, Mo-reichen Phasen und MoSi_2 in seinen beiden Phasen getroffen werden. Diese Materialien wurden in den Bildern des konfokalen Lasermikroskops als heller Anteil abgebildet. Für die hergestellte Schicht ergaben sich eine Porosität von 10 % und ein Volumenanteil von circa 14 % für MoSi_2 und weitere Mo enthaltende Phasen. Der ermittelte Wert wich nur leicht von dem mittels XRD gefundenen Wert ab, lag aber weiterhin unterhalb des angestrebten Gehaltes an MoSi_2 von 20 %. Die Porosität war ebenfalls geringer als die der Vergleichsschicht, jedoch können beide Schichteigenschaften durch weitere Optimierungen der Beschichtungsparameter eingestellt werden.

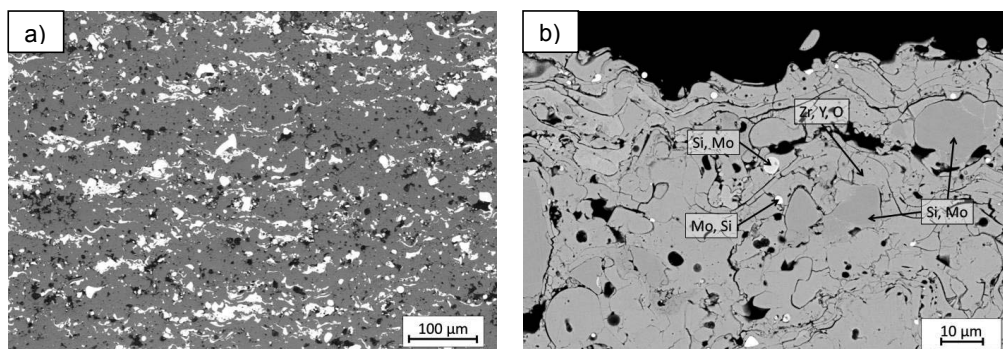


Abbildung 5.14: Aufnahmen der Schicht aus Pulver B injiziert mit 30 mm Injektionsabstand und YSZ injiziert am Brennerausgang bei 470 A und 100 mm Spritzdistanz. a) Aufnahme des konfokalen Lasermikroskops bei 20-facher Vergrößerung, b) REM-Aufnahme mit den mittels EDX-Punktanalyse detektierten Elementen

Zusätzlich zu den Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops wurden REM-Analysen durchgeführt. Eine EDX-Analyse bestätigte, dass MoSi_2 in der Schicht abgeschieden wurde, wobei die Detektion von MoSi_2 schwierig war. Im Vergleich zu YSZ besaß es fast denselben Kontrast. Mo-reiche Phasen erschienen im Gegensatz dazu hell in den REM-Aufnahmen und waren dadurch leichter zu identifizieren. Dennoch zeigten die Aufnahmen, dass der Anteil an

Mo-reichen Phasen gering war und die abgeschiedenen Partikel dieser Phasen im Vergleich zu den abgeschiedenen MoSi₂-Partikeln sehr klein waren.

Um den Versagensmechanismus der zyklerten Schichten zu bestimmen, wurden verschiedene XRD-Analysen durchgeführt. Einerseits wurden die Rückstände auf dem Substrat analysiert, und andererseits die Anhaftungen auf der Rückseite der abgeplatzten WDS untersucht. Genutzt wurde die Schicht, welche eine Lebensdauer von 6 Zyklen besaß, da die Größe der abgeplatzten Schicht für eine Analyse noch ausreichend war.

Die leichte Verschiebung der Signale war dadurch zu erklären, dass aufgrund der Krümmung der abgeplatzten Schicht ein Höhenfehler bei der XRD-Messung auftrat. Da es sich um einen systematischen Fehler handelte, konnte das erhaltene Diffraktogramm dennoch ausgewertet und mit dem des Substrates verglichen werden. Die erhaltenen Diffraktogramme waren fast identisch mit dem der YSZ-MoSi₂-Mischschicht im Ausgangszustand (Abbildung 5.13), jedoch konnte in beiden Fällen eine geringe Menge an SiO₂ nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde während der Zyklierung das β -MoSi₂ in α -MoSi₂ umgewandelt, so dass kein β -MoSi₂ mittels XRD-Analyse detektierbar war.

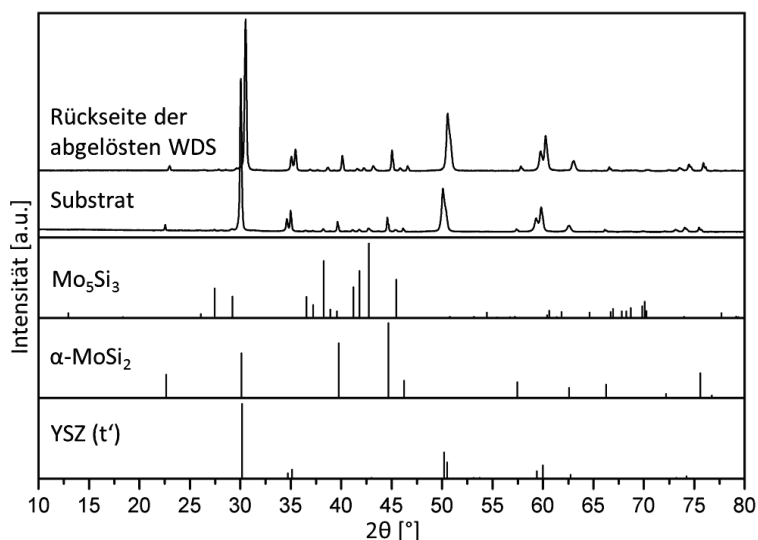


Abbildung 5.15: Diffraktogramm der zyklerten Schichte ($z = 6$) aus Pulver B injiziert mit 30 mm Injektionsabstand und YSZ injiziert am Brennerausgang bei 470 A und 100 mm Spritzdistanz inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (Mo₅Si₃ (Referenznummer): 01-076-1578, α -MoSi₂ (Referenznummer): 00-041-0612, YSZ (t') (Referenznummer): 00-048-0224)

Die Analyse zeigte eindeutig, dass das Versagen der Schicht nicht in der Grenzfläche zwischen WDS und HVS auftrat, sondern innerhalb der YSZ-MoSi₂-Schicht, welche eigentlich die Fähigkeit zur Selbstheilung des Systems besitzen sollte. Die geringe Menge an nachgewiesenem SiO₂ bedeutet jedoch nicht, dass MoSi₂ nicht oxidiert wurde, da SiO₂ in einer amorphen Phase vorliegen kann, welche von der XRD-Analyse nicht detektiert wird. Es ist

wahrscheinlich, dass es aufgrund der Sauerstoffdurchlässigkeit des YSZ zu einer Oxidation des MoSi_2 kam, wodurch eine hohe Volumenexpansion auftrat, welche die Schicht zum Abplatzen brachte. Dies würde auch die Krümmung der abgeplatzten Schicht erklären, da diese Volumenexpansion nur in der unteren Schicht, also dem Teil, welcher aus YSZ und MoSi_2 bestand, auftrat, wohingegen die obere YSZ Schicht keine Ausdehnung erfuhr. Durch diese unterschiedliche Ausdehnung wurden ebenfalls Spannungen in die Schicht induziert, welche ein Abplatzen begünstigten.

Eine REM-Analyse bestätigte noch einmal das Versagen innerhalb der YSZ- MoSi_2 -Mischschicht. Die Aufnahmen zeigten, dass sich um die MoSi_2 -Partikel eine Oxidschicht gebildet hatte, welche sich auch in die Mikrorisse der Schicht ausbreitete. Da die Schicht bereits im Ausgangszustand dichter war als die darüber liegende YSZ-Schicht, wurde die Möglichkeit des Spannungsabbaus durch die Infiltration der Mikrorisse reduziert, bzw. eliminiert. Zusätzlich führt SiO_2 zu einer verstärkten Versinterung des YSZ (s. Kapitel 2.2.2). Durch die Verdichtung aufgrund des Sinterns konnten Spannungen in der Schicht schlechter abgebaut werden und es kam zu einem Versage der Schicht.

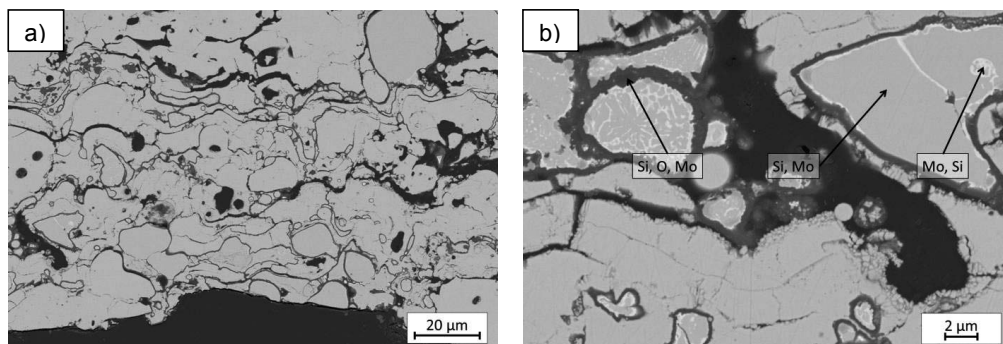


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der abgelösten WDS der zyklerten Probe ($z = 6$) aus MoSi_2 injiziert mit 30 mm Injektionsabstand und YSZ injiziert am Brennerausgang bei 470 A und 100 mm Spritzdistanz.

a) Übersichtsaufnahme im versagten Teil, b) Detailaufnahme mit Identifikation der mittels EDX-Punktanalyse detektierten Elemente

Diese Analysen zeigen, wie wichtig eine weitere Optimierung der Beschichtungsparameter für die Erzeugung einer poröseren Schicht ist. Zusätzlich belegt es noch einmal die Wichtigkeit einer Ummantelung der MoSi_2 -Partikel um eine vorzeitige Oxidation zu verhindern. Diese verfrühte Oxidation ist höchstwahrscheinlich der Hauptgrund für das Versagen der Schichten.

5.3.4 Zusammenfassung

Durch die Nutzung des Doppelinjektionssystems konnte eine YSZ- MoSi_2 -Mischschicht hergestellt werden. Wie zuvor erwartet, besaß die gleichzeitige Injektion von YSZ in den Plasmagasstrahl eine Auswirkung auf die Partikeltemperatur und –geschwindigkeit des MoSi_2 . Jedoch waren diese nicht so signifikant, dass eine Zersetzung des Pulvers auftrat. Durch eine Messung mit dem DPV 2000-Diagnostik System konnte nachgewiesen werden, dass die

Partikeltemperaturen von YSZ und MoSi_2 in dem jeweils für eine Abscheidung notwendigen Bereich lagen. Das bedeutet, dass die Partikel aufgeschmolzen waren und im Fall von MoSi_2 keine Gashölle ausgebildet hatten.

Die gebildete Schicht enthielt nur sehr geringe Mengen an Mo und Mo-reichen Phasen, welche mittels XRD und REM detektiert werden konnten. Der Gehalt an MoSi_2 lag mit circa 14 % unterhalb des gewünschten Wertes von 20 %, jedoch lässt sich dies über die geförderte Menge an MoSi_2 Pulver leicht einstellen. Die Verteilung von MoSi_2 in der Schicht war homogen, und es kam nicht zu einer Lagenbildung. Dies zeigte, dass die Menge an Fördergas für das MoSi_2 ausreichend war, um das Pulver in das Zentrum des Plasmagasstrahls zu injizieren, so dass es zu einer gleichmäßigen Durchmischung mit dem YSZ kam.

Die Zyklisierung der Schichten zeigte ein frühes Versagen in der YSZ- MoSi_2 -Schicht. Dabei bildeten sich Risse innerhalb dieser Schicht, die dazu führten, dass die komplette WDS bereits nach weniger als 10 Zyklen vom Substrat abplatzte. Eine XRD-Analyse belegte, dass sowohl am Substrat als auch an der Unterseite der abgeplatzten Probe $\alpha\text{-MoSi}_2$ vorhanden war. Zusätzlich konnte Mo_5Si_3 nachgewiesen werden, was darauf schließen ließ, dass es während der Zyklisierung zu einer Oxidation des MoSi_2 kam. Das Fehlen von $\beta\text{-MoSi}_2$ wies darauf hin, dass während der Zyklisierung $\beta\text{-MoSi}_2$ in $\alpha\text{-MoSi}_2$ umgewandelt wurde. Diese Umwandlung sollte keine großen Spannungen erzeugen, da das Zellvolumen beider Phasen identisch ist (vgl. Kapitel 2.4.1).

Mittels einer REM-Analyse konnte gezeigt werden, dass sich während der Zyklisierung SiO_2 um die MoSi_2 -Partikel gebildet hatte. Zusätzlich wurden Mikrorisse zwischen einzelnen abgeschiedenen Partikeln mit SiO_2 infiltriert. Durch diese Infiltration kam es zu einer Verdichtung des Materials. Da die YSZ- MoSi_2 -Schicht bereits im Ausgangszustand dichter war, als die Vergleichsschicht aus YSZ und somit dichter als die oberste aufgebrachte YSZ-Schicht, führte dies dazu, dass Spannungen nur schlecht abgebaut werden konnten. Zusätzlich führte die Bildung von SiO_2 zu einer zusätzlichen Versinterung des YSZ, was ebenfalls eine Verdichtung der WDS zur Folge hatte.

Die Zyklierversuche zeigten, dass die Porosität der Schicht erneut optimiert werden muss. Bei der Verwendung einer poröseren Schicht ist es möglich, dass die durch die Oxidation von MoSi_2 erzeugte Volumenexpansion besser durch die Poren abgefangen werden kann, und es zu weniger Spannungsentwicklungen in der Schicht kommt. Zusätzlich zeigten die Versuche die Wichtigkeit einer Ummantelung der Partikel, um eine frühzeitige Oxidation zu verhindern. Durch eine Ummantelung wird die Oxidation verhindert, bis ein Riss die Ummantelung zerbricht und der entstandene Riss geheilt werden kann. Das entstehende SiO_2 wird genutzt, um den Riss zu verschließen und es werden weniger Mikrorisse infiltriert.

5.4 Herstellung von YSZ-MoSi₂-Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von MoSi₂ mit 6 % Al

Da die Schichten, welche mit Pulver B hergestellt wurden, zeigten, dass eine Ummantelung der Partikel zur Verhinderung einer vorzeitigen Oxidation essentiell ist, wurden im Folgenden Pulver verwendet, die mit Al dotiert waren. Nach der Beschichtung sollte eine Wärmebehandlung des Materials durchgeführt werden, welche eine selektive Oxidation des Al bewirkt, wodurch die Partikel in der Schicht mit Al₂O₃ umhüllt werden. Zusätzlich ist bekannt, dass besonders kleine MoSi₂-Partikel dazu neigten, während des Spritzens zersetzt zu werden. Um den Feinanteil der Pulver zu reduzieren, wurden diese von den Projektpartnern der TU Delft windgesichtet.

Erste Untersuchungen wurden mit einem Pulver, welches einen Massenanteil von 6 % Al und 2 % B enthält, durchgeführt. Dieser Al-Gehalt sollte ausreichend sein, um die Partikel während der Wärmebehandlung mit einer Al₂O₃-Schicht zu überziehen. Im Vorfeld musste untersucht werden, unter welchen Bedingungen eine selektive Oxidation realisiert werden konnte und ob diese Schutzhülle während der Thermozyklierung stabil war.

5.4.1 Design of Experiment zur Parameteroptimierung

Mittels eines Design of Experiment (DoE) sollten die Beschichtungsparameter so optimiert werden, dass die erhaltene YSZ-MoSi₂-Schicht einen MoSi₂-Gehalt von 20 % besaß, und zusätzlich die Porosität ähnlich hoch lag, wie die des YSZ-Vergleichssystems. Als Pulver wurde das bereits zur Herstellung von MoSi₂-Schichten bei Injektion des MoSi₂ am Brennerausgang verwendete Pulver mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B (Pulver D) (vgl. Kapitel 5.2.1) der Firma READE genutzt. Dieses Pulver wurde vorher windgesichtet, um den Feinanteil zu eliminieren, und eine mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ (Pulver E) zu erhalten. Die genaue Partikelgrößenverteilung des Pulvers ist in Kapitel 3.2.3 zu finden.

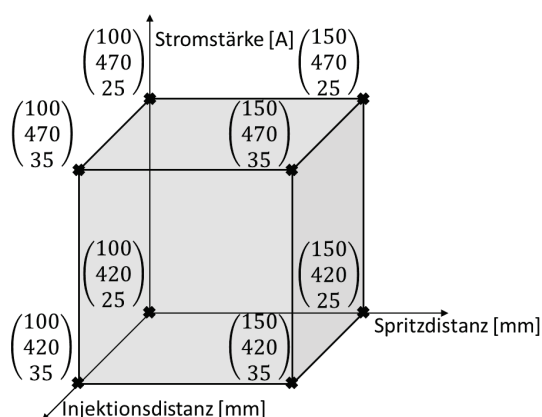


Abbildung 5.17: Aufbau des DoE zur Ermittlung der Beschichtungsparameter im 2³-Design

Für die Optimierung wurden die Stromstärke, die Injektionsdistanz und die Spritzdistanz als zu verändernde Parameter gewählt. Ein vollfaktorielles 2^3 -Design ermöglichte eine anschließende Varianz- und Regressionsanalyse, um den Einfluss des jeweiligen Parameters auf die analysierten Größen zu bestimmen.

Alle Schichten wurden mittels einer quantitativen XRD-Analyse (Rietveld-Analyse) untersucht, wobei die Daten nicht komplett genutzt werden konnten, da sich für manche Schichten keine homogene Mischung der Materialien ergeben hatte. Dadurch war der Anteil an MoSi_2 und möglichen Zersetzungsprodukten möglicherweise zu niedrig bzw. zu hoch im Vergleich zum YSZ, da wie zuvor beschrieben nur die ersten 10 μm der Schicht während der XRD-Analyse untersucht wurden. Dennoch konnten die ermittelten Werte genutzt werden, um die Zusammensetzung des MoSi_2 in der Schicht zu untersuchen. Hierzu wurden die Anteile des YSZ außer Acht gelassen, und nur die Anteile des MoSi_2 und seiner Zersetzungsprodukte ausgewertet (Abbildung 5.18).

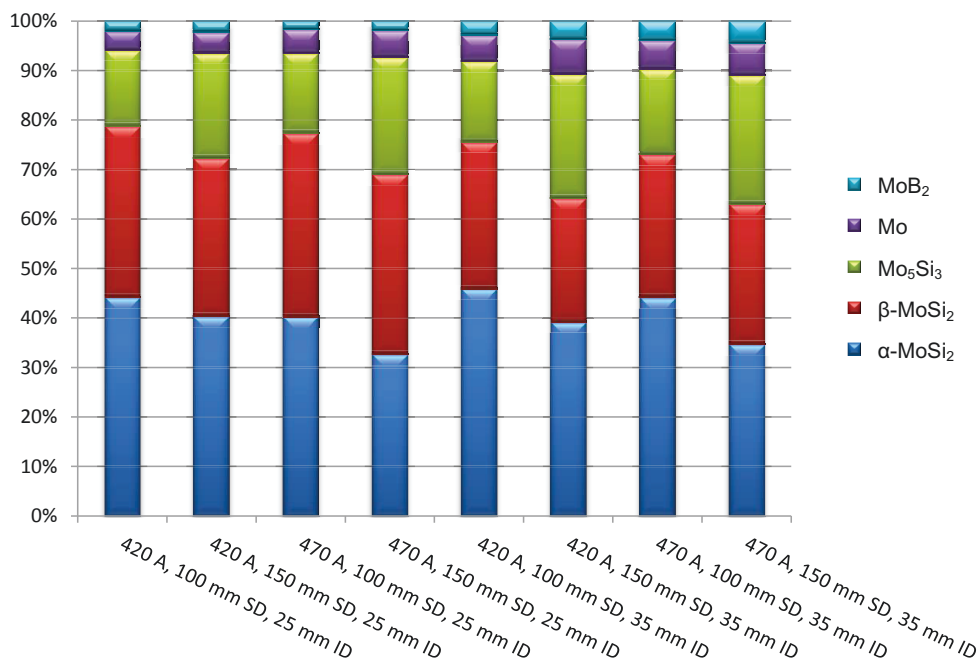


Abbildung 5.18: Auswertung der quantitativen XRD-Analyse (Rietveld-Analyse) bezüglich der Zusammensetzung der Mo-Si-Phasen in den für das DoE hergestellten Schichten

Die Untersuchung zeigte, dass in allen Schichten MoSi_2 den Hauptanteil in der Zusammensetzung der integrierten Partikel bildete. Dabei ist zu beachten, dass eine Unterscheidung zwischen $\beta\text{-MoSi}_2$ und $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ nicht möglich war, da die Reflexe im Diffraktogramm nahezu identisch waren. Der Gehalt an MoSi_2 war besonders bei Schichten mit einem niedrigen Spritzabstand erhöht, was bedeutet, dass durch die geringere Aufenthaltszeit im Plasmagasstrahl weniger Material zersetzt wurde. Zusätzlich war die Schichtabscheidung bei

geringen Stromstärken förderlich, um einen geringeren Anteil an Zersetzungsprodukten in der Schicht abzuscheiden. Die Injektionsdistanz beeinflusste in erster Linie die Menge an integriertem Gesamtmaterial in der YSZ Matrix. Dabei schien die Menge an MoSi_2 in den integrierten Partikeln bei einer geringeren Injektionsdistanz höher zu sein. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass bei einer hohen Injektionsdistanz die Energie nicht ausreichte, um gröbere Partikel aufzuschmelzen, und somit nur feinere Partikel, die eher zur Zersetzung neigten, abgeschieden wurden.

Von allen Schichten wurden Querschliffe erstellt, welche mit dem konfokalen Lasermikroskop analysiert wurden. Durch eine Bildanalyse wurden die Porosität und der Gehalt an MoSi_2 und seinen Zersetzungsprodukten bestimmt, wobei im Folgenden die Gesamtmenge an MoSi_2 und Zersetzungsprodukten als Mo-haltige Phasen der Schicht bezeichnet wird.

Tabelle 5.8: Porosität und MoSi_2 -Gehalt der Schichten des DoEs

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Porosität [%]	Mo-haltige Phasen [%]
420	100	25	15,7	19,2
420	150	25	20,8	24,0
470	100	25	12,9	19,0
470	150	25	14,8	20,4
420	100	35	16,2	15,4
420	150	35	20,3	14,2
470	100	35	12,7	16,7
470	150	35	15,2	19,3

Anhand dieser Werte wurde eine Varianzanalyse durchgeführt (s. Kapitel 3.7), um den Einfluss der jeweiligen Parameter auf die Porosität und den MoSi_2 -Gehalt in der Schicht zu bestimmen. Dabei wurden für die Porosität die Stromstärke (I), die Spritzdistanz (SD) und das Produkt aus Stromstärke und Spritzdistanz (I·SD) als signifikante Faktoren identifiziert. Für den MoSi_2 -Gehalt in der Schicht besaßen die Stromstärke (I), die Injektionsdistanz (ID) und das Produkt aus Stromstärke und Injektionsdistanz (I·ID) den größten Effekt auf den Messwert. Entsprechend wurde eine Regressionsanalyse für beide Messgrößen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Regressionsanalyse lieferte eine Gleichung, durch die eine Fläche im dreidimensionalen Raum aufgespannt wurde ((Gl. 5.1) und (Gl. 5.3)). Durch diese Fläche wurde für jede mögliche Parameterkombination innerhalb des aufgespannten Messbereichs die Größe des von den Parametern abhängigen Messwertes angegeben.

Die für die Porosität aufgespannte Fläche zeigte die Abhängigkeit von der Stromstärke und der Spritzdistanz (Abbildung 5.19). So erhöhte sich die Porosität bei niedrigeren Stromstärken, und

wurde durch eine Verkürzung der Spritzdistanz verringert. Wird die Regressionsanalyse mit normierten Werten durchgeführt, so können die Vorfaktoren für die jeweiligen Parameter verglichen werden (Gl. 5.2). Dieser Vergleich zeigte, dass der Einfluss der Spritzdistanz auf die Porosität in dem untersuchten Bereich größer war, als der Einfluss der Stromstärke, wobei beachtet werden muss, dass bei der Normierung von dem Effekt, der durch die Änderung um eine Einheitsgröße erzeugt wird, ausgegangen wird. Die Änderung der Spritzdistanz um 1 mm hatte folglich einen höheren Effekt als die Änderung der Stromstärke um 1 A.

$$\Phi = 0,033 \cdot I + 0,4952 \cdot SD - 0,00096 \cdot I \cdot SD - 7,11 \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$\text{Normiert:} \quad \Phi = 4,370 \cdot I + 0,291 \cdot SD - 3,922 \cdot I \cdot SD + 2,151 \cdot 10^{-16} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

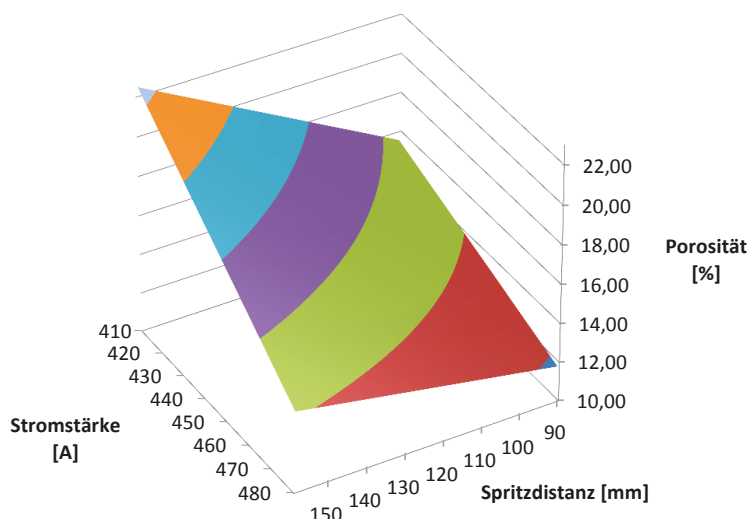


Abbildung 5.19: Regressionsanalyse für die Abhängigkeit der Porosität von der Stromstärke, der Spritzdistanz und dem Produkt aus Stromstärke und Spritzdistanz

Für den Gehalt an Mo-haltige Phasen wurde ebenfalls eine Regressionsanalyse durchgeführt (Abbildung 5.20). Dabei wurde eine leicht sattelförmige Fläche aufgespannt, bei der die Abhängigkeiten des MoSi_2 -Gehaltes bei hohen Injektionsdistanzen entgegengesetzt zu denen bei niedrigen Injektionsdistanzen verliefen. So stieg bei einer niedrigen Injektionsdistanz der Gehalt an Mo-haltigen Phasen in der Schicht bei niedrigeren Stromstärken. Bei hohen Injektionsdistanzen hingegen sank der Gehalt an Mo-haltigen Phasen in der Schicht mit sinkender Stromstärke. Die Regressionsanalyse beinhaltet somit den Effekt der Zersetzung des MoSi_2 bei hohen Plasmagastemperaturen. Bei einer niedrigen Injektionsdistanz kam es bei erhöhten Stromstärken zu einer höheren Energieübertragung auf die MoSi_2 -Partikel, wodurch sich diese zersetzen konnten. Da in dieser Analyse keine Unterscheidung zwischen MoSi_2 und den Zersetzungsprodukten gemacht wurde, würde sich aufgrund des Abdampfens von Si weniger Material in der Schicht ablagern. Entgegengesetzt dazu kam es bei hohen

Injektionsdistanzen zu einer unzureichenden Aufschmelzung der MoSi_2 -Partikel, wenn niedrige Stromstärken verwendet wurden. Dies hatte eine geringere Abscheidungsrate zur Folge. Folglich war ein erhöhter Energieeintrag durch eine höhere Stromstärke förderlich für die Abscheidung, da die Partikel so ausreichend aufgeschmolzen wurden. Auch die Regressionsanalyse für den Gehalt an Mo-haltigen Phasen wurde mit normierten Werten durchgeführt (Gl. 5.4). Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Gehalt an Mo-haltigen Phasen in der Schicht stärker von der Injektionsdistanz beeinflusst wurde als von der verwendeten Stromstärke, wobei auch hier beachtet werden muss, dass der Effekt der Änderung um eine Einheitsgröße verglichen wurde. Während die Injektionsdistanz nur um wenige mm variiert wurde, wurde die Stromstärke meist um 10-20 A verändert. Der Effekt auf den Gehalt an Mo-haltigen Phasen der Schicht gleicht sich entsprechend an, was bedeutet, dass beide Parameter essentiell sind für die Optimierung der Spritzbedingungen.

$$c_{\text{Mo-haltige Phasen}} = -0,293 \cdot I - 4,964 \cdot ID + 0,0102 \cdot I \cdot ID + 161,66 \quad (\text{Gl. 5.3})$$

$$\text{Normiert: } c_{\text{Mo-haltige Phasen}} = -2,539 \cdot I - 8,604 \cdot ID + 8,314 \cdot I \cdot ID - 1,030 \cdot 10^{-15} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

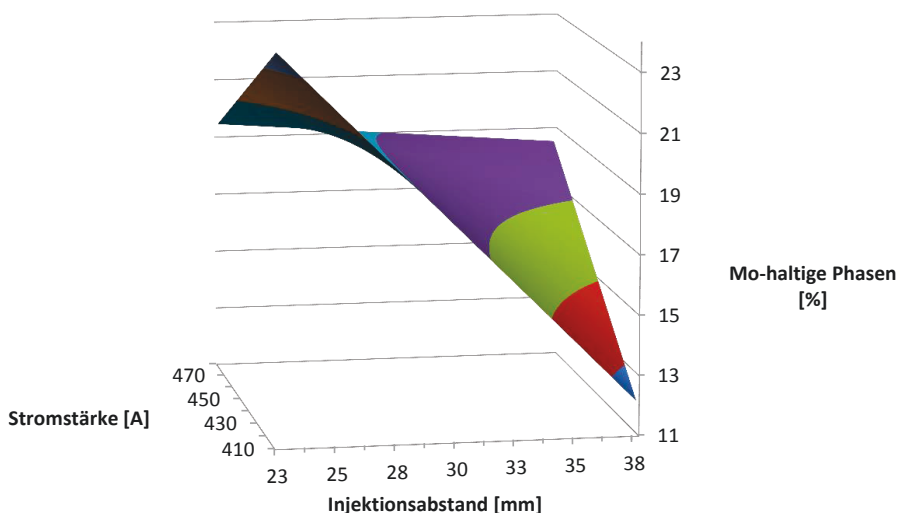


Abbildung 5.20: Regressionsanalyse für die Abhängigkeit des Gehaltes an Mo-haltigen Phasen von der Stromstärke, der Injektionsdistanz und dem Produkt aus Stromstärke und Injektionsdistanz

Mit Hilfe der durch die Regressionsanalyse erhaltenen Gleichungen war es möglich, die Beschichtungsparameter zu ermitteln, bei denen die gewünschten Schichteigenschaften auftreten sollten. So wurde für das selbstheilende WDS-System eine Porosität zwischen 16 % und 18 % angestrebt. Der Gehalt an Mo-haltigen Phasen sollte circa 20 % betragen.

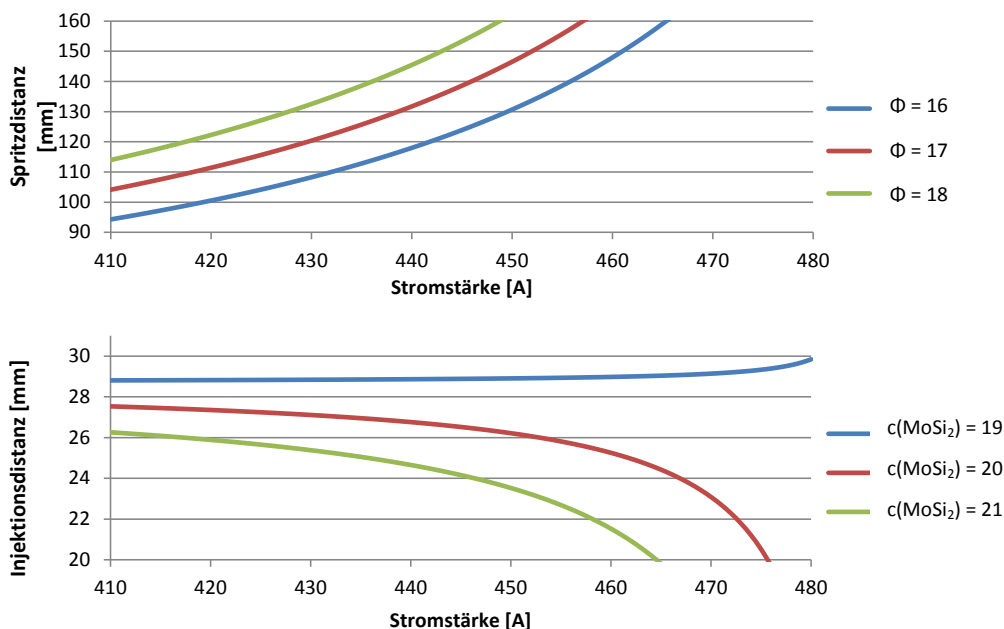


Abbildung 5.21: Bestimmung der Spritzparameter für ausgewählte Porositäten und Gehalte an Mo-haltigen Phasen

Abbildung 5.21 zeigt die Abhängigkeit der Injektionsdistanz von der Stromstärke für verschiedene Porositäten. Wie aus der Regressionsanalyse ersichtlich, wurden geringere Spritzabstände benötigt, um bei gleicher Stromstärke eine dichtere Schicht zu erhalten. Die Abhängigkeit der Injektionsdistanz von der Stromstärke konnte je nach gewünschtem Gehalt an Mo-haltigen Phasen variieren. Bei einer Konzentration von 19 % zeigte sich beispielsweise, dass durchgehend eine Injektionsdistanz von circa 29 mm gewählt werden sollte. Der Anteil an in die Schicht integriertem Material bleibt folglich gleich, jedoch variiert der Zersetzungsgrad des Materials. Dies ist darauf zurück zu führen, dass bei der Regressionsanalyse keine Unterscheidung zwischen MoSi_2 und den Zersetzungsprodukten gemacht wurde.

Da anhand der XRD-Analyse der Schichten gezeigt werden konnte, dass besonders geringe Stromstärken und kurze Spritzdistanzen förderlich waren, um eine Zersetzung des MoSi_2 zu verhindern, wurde eine Stromstärke von 420 A gewählt. Somit ergab sich eine Spritzdistanz von 110 mm und eine Injektionsdistanz von 27 mm, wenn eine Porosität von 17 % und ein MoSi_2 -Gehalt von 20 % erhalten werden soll. Diese Parameter gelten nur für das zur Herstellung der Schichten verwendete Pulver und müssen bei Verwendung eines anderen Pulvers angepasst werden.

5.4.2 Einfluss der Partikelgröße

Vor der Durchführung des DoEs wurden einige Versuche durchgeführt, um die zu untersuchenden Parameter zu identifizieren, und den Bereich, in dem diese variiert werden

sollten. Dabei wurde ein gröberes MoSi_2 -Pulver mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B ($d_{50} = 28 \mu\text{m}$) (Pulver F) verwendet. Einige vielversprechende Parameterkombinationen wurden ausgewählt und unter denselben Bedingungen Schichten mit dem im DoE verwendeten Pulver E ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$) hergestellt. Über eine Analyse der Schichten mit dem konfokalen Lasermikroskop und anschließender graphischer Bildanalyse wurden die Porosität und der Gehalt an MoSi_2 und dessen Zersetzungsprodukten ermittelt. Wie bereits in der Auswertung des DoEs wurde nicht zwischen den einzelnen Mo-Si-Phasen unterschieden.

Tabelle 5.9: Vergleich der Porosität und des Gehalts an Mo-haltigen Phasen von Schichten gespritzt mit Pulvern mit unterschiedlicher mittlere Partikelgröße

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Brennerdüsendurchmesser [mm]	Mittlere Partikelgröße [μm]	Porosität [%]	Mo-haltige Phasen [%]
500	100	30	6,5	Pulver E	13,1	15,4
500	100	30	6,5	Pulver F	19,1	15,1
450	120	30	9	Pulver E	16,1	20,7
450	120	30	9	Pulver F	14,3	36,0

Durch die Reduzierung des Durchmessers der Brennerdüse auf 6,5 mm sollte ein Plasmagasstrahl mit einer höheren Geschwindigkeit erzeugt werden. Dadurch besaßen die Partikel eine geringere Aufenthaltszeit im Plasmagasstrahl, wodurch weniger Energie auf die Partikel übertragen wurde. Das Fördergas für die Injektion musste aufgrund der hohen Geschwindigkeit des Plasmagasstrahls auf die maximal mögliche Menge eingestellt werden, um eine Injektion des Pulvers in den Plasmagasstrahl zu ermöglichen. Durch die Veränderung der Partikelgröße des MoSi_2 wurde der Gehalt an Mo-haltigen Phasen in der Schicht nicht verändert. Dies spricht dafür, dass die Injektion für beide Pulver nicht ideal war, und wahrscheinlich besonders bei der Verwendung des feineren Pulvers nicht die gesamte Menge in das Zentrum des Plasmagasstrahls injiziert werden konnte. Durch die Erhöhung der Partikelgröße wurden die Partikel aufgrund der höheren Masse zwar besser injiziert, jedoch reichte in diesem Fall die Energieübertragung nicht aus, um die Partikel komplett zu schmelzen. Der gleichbleibende Gehalt an Mo-haltigen Phasen ergab sich einerseits durch die unzureichende Injektionstiefe bei der Nutzung des feineren Pulvers E und andererseits durch die zu geringe Aufschmelzung der Partikel bei der Nutzung des groben Pulvers F. Die Porosität der Schicht nahm bei der Nutzung von feinem MoSi_2 ab, da durch die feinen geschmolzenen Partikel Poren, die bei der Abscheidung von YSZ entstanden, gefüllt wurden. Die höhere Porosität bei der Nutzung von gröberem Pulver war dadurch zu erklären, dass die hauptsächlich nur angeschmolzenen Partikel eher Poren erzeugten, anstatt sie zu füllen.

Der Vergleich der Mikrostruktur mittels Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops zeigte, dass bei der Verwendung eines feineren Pulvers viele stark abgeflachte und deformierte Partikel in der Schicht enthalten waren (Abbildung 5.22, a)). Im Gegensatz dazu wurden bei der

Verwendung von größerem Pulver eher große Partikel abgeschieden, die beim Auftreffen auf das Substrat nur leicht abgeflacht wurden (Abbildung 5.22, b)).

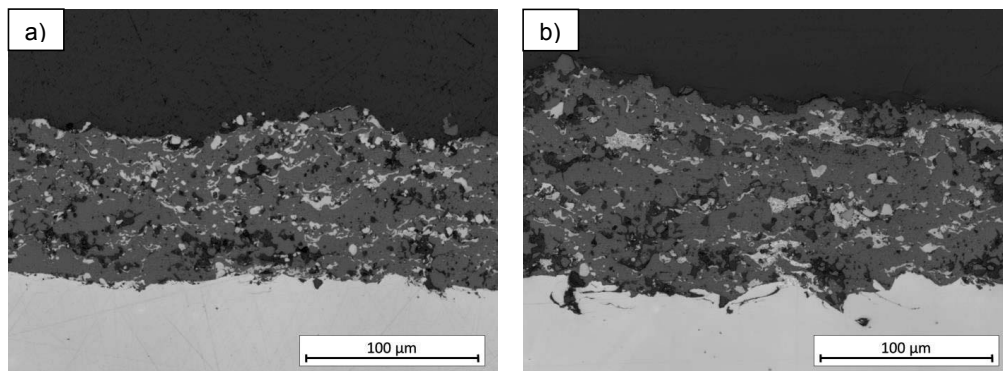


Abbildung 5.22: Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops von den Schichten hergestellt mit einem niedrigeren Brennerdüsendurchmesser (6,5 mm). a) Pulver E b) Pulver F

Bei der Nutzung des größeren Brennerdüsendurchmessers (9 mm) mit einer mittleren Stromstärke (450 A) und einer mittleren Spritzdistanz (120 mm) war ein geringer Einfluss auf die Porosität zu beobachten (s. Tabelle 5.9). Dies ist dadurch zu erklären, dass bei feineren Partikeln die Wahrscheinlichkeit höher war, dass sie durch die auf sie übertragene Energie zersetzt wurden. Die Mo-reichen Phasen besitzen einen höheren Schmelzpunkt. Das bedeutet, dass die Partikel eher wieder in die feste Phase übergehen können und somit schlechter abgeschieden werden. Bei der Verwendung des groben Pulvers F wurde mehr Energie für das Aufschmelzen der Partikel benötigt, weshalb eine Zersetzung später eintrat. Die Partikel des groben Pulvers trafen eher im geschmolzenen Zustand auf das Substrat und füllten dort Poren, die bei der Abscheidung von YSZ entstanden waren. Der Gehalt an Mo-haltigen Phasen stieg bei der Nutzung eines groben Pulvers stark an. Da die Stromstärke in einem mittleren Bereich gewählt wurde und das Trägergas ebenfalls so eingestellt wurde, dass die Injektion des MoSi_2 in die Mitte des Plasmagasstrahls erfolgte, wurde ein hoher Anteil des Pulvers ausreichend aufgeschmolzen, um abgeschieden werden zu können. Bei der Nutzung eines feinen Pulvers, kann es eher zu einer Zersetzung kommen, wodurch weniger Material abgeschieden wurde.

Dieser Einfluss der Partikelgröße muss beachtet werden, wenn für die Schichtherstellung ein neues Pulver genutzt werden soll. Die durch das DoE erhaltenen Beschichtungsparameter gelten nur für das während des DoEs verwendete Pulver mit einer Partikelgröße von $d_{50} = 20 \mu\text{m}$. Bei der Nutzung eines anderen Pulvers können die ermittelten Spritzparameter als Ausgangspunkt für eine Optimierung verwendet werden. Zusätzlich geben die Regressionsanalysen eine Übersicht darüber, welche Parameter die Porosität bzw. den MoSi_2 beeinflussen, und wie stark der Effekt der Beeinflussung ausfällt.

5.4.3 Wärmebehandlung und Zyklierung

Erste Untersuchungen der in-situ Ummantelung an Luft

Die Ummantelung der MoSi_2 -Partikel mit Al_2O_3 ist essentiell für die Entwicklung einer selbstheilenden Schicht, um eine mögliche frühzeitige Oxidation des Materials zu verhindern. Da die MoSi_2 -Partikel bei der Schichtabscheidung während des APS-Prozesses stark deformiert werden, ist eine Ummantelung mit Al_2O_3 vor dem Beschichtungsprozess nicht geeignet. Durch eine Wärmebehandlung soll Al, welches bereits in das MoSi_2 als $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ integriert ist, selektiv oxidiert werden. Um diese in-situ Ummantelung zu untersuchen, wurden mehrere YSZ- MoSi_2 -Mischschichten hergestellt, wobei das im vorherigen Abschnitt (Kapitel 5.4.2) beschriebene gröbere MoSi_2 -Pulver mit einen Massenanteil von 6 % Al und 2 % B und einer mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 28 \mu\text{m}$ (Pulver F) verwendet wurde. Im Folgenden wird exemplarisch nur eine Schicht diskutiert, da die Ergebnisse für die Schichten dieser Untersuchungsreihe ähnlich ausfielen. Die Beschichtungsparameter für die YSZ- MoSi_2 -Schicht sind in Tabelle 5.10 angegeben. Auf diese Schicht wurde eine YSZ-Schicht aufgebracht, wobei die in Kapitel 4.1 beschriebenen Parameter genutzt wurden. Als Substrat wurde Inconel 738 mit einer HVS aus Amdry 386, welche mittels Vakuumplasmaspritzen aufgebracht wurde, verwendet.

Tabelle 5.10: Beschichtungsparameter der YSZ- MoSi_2 -Schicht des WDS-Systems zur Untersuchung der in-situ Ummantelung von MoSi_2 mit Al an Luft

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]
470	100	40

Unter Verwendung der quantitativen XRD-Analyse wurde die Zusammensetzung der Proben untersucht. Der ermittelte Massenanteil von $\beta\text{-MoSi}_2$ betrug 8 %, wobei mittels XRD-Analyse nicht zwischen $\beta\text{-MoSi}_2$ und $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ unterschieden werden konnte. Es konnte kein $\alpha\text{-MoSi}_2$ detektiert werden, und der Massenanteil von Mo und Mo_5Si_3 lag unterhalb von 2%. Aufnahmen vom Querschliff der YSZ- MoSi_2 -Schicht, die mit dem konfokalen Lasermikroskop erstellt wurden, zeigten, dass eine homogene Verteilung des MoSi_2 in der Schicht vorlag. Die durch die quantitative XRD-Analyse ermittelte Zusammensetzung in den ersten 10 μm der Schicht konnte entsprechend als repräsentativ für die gesamte Schicht angesehen werden. Der MoSi_2 -Gehalt in der Schicht war um mehr als die Hälfte niedriger, als für eine selbstheilende Schicht definiert wurde. Dennoch wurde die Schicht weiter verwendet, um die Ummantelung des MoSi_2 mit Al_2O_3 zu untersuchen.

In einem ersten Versuch wurde die Schicht 23 h bei 1100°C mit Luft als Umgebungsatmosphäre im Ofen wärmebehandelt. Nach diesen 23 h wurde die Probe im heißen Zustand aus dem Ofen genommen und an der Umgebungsluft abgekühlt. Während des Abkühlens kam es zu einem Abplatzen der kompletten WDS. Dies deutet darauf hin, dass sich beim Abkühlen der Probe starke Spannungen entwickelten, die dann zu einem Versagen der Schicht führten.

Eine REM-Analyse der abgeplatzten Schicht zeigte, dass keine Ummantelung der MoSi_2 -Partikel stattgefunden hatte. Stattdessen kam es zu einer frühzeitigen Oxidation des MoSi_2 . Das entstandene SiO_2 hatte dabei schon mit dem umliegenden ZrO_2 reagiert und Zirkon (ZrSiO_4) gebildet. Zusätzlich kam es anscheinend zu einer Reaktion zwischen Mo und Y_2O_3 , was darauf hindeutet, dass MoO_3 nicht wie vermutet abdampfte, sondern während der Diffusion durch die Schicht mit dem im YSZ enthaltenen Y_2O_3 reagierte.

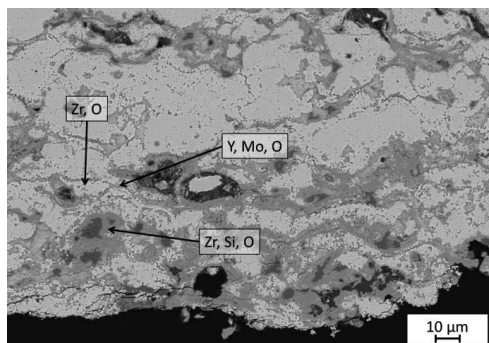


Abbildung 5.23: REM-Aufnahme der im Ofen bei 1100°C für 23 h wärmebehandelten Schicht mit Indikation der durch EDX-Analyse detektierten Elemente

Die Schicht wurde durch die Oxidation des MoSi_2 und die folgenden Reaktionen zwischen Oxidationsprodukten und YSZ-Matrix stark verdichtet, wodurch die beim Abkühlen entstehenden Spannungen nicht mehr abgebaut wurden. Als Folge kam es zum Abplatzen der Schicht.

Die abgeplatzte Schicht wurde ebenfalls mittels XRD-Analyse untersucht. Dabei wurde die untere Seite, an der sich zuvor die YSZ- MoSi_2 -Schicht befand, analysiert. Das Diffraktogramm zeigte, dass in der Schicht hauptsächlich tetragonales ZrSiO_4 und ZrO_2 enthalten war. ZrO_2 trat dabei in tetragonaler und monokliner Form auf. Dies bedeutet, dass durch die Reaktion von MoO_3 mit dem im YSZ enthaltenen Y_2O_3 die Stabilisierung der t' -Phase aufgehoben wurde. Dadurch bildete sich im ersten Schritt tetragonales ZrO_2 , welches dann beim Abkühlen der Schicht in die monokline Phase umgewandelt wurde. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist diese Phasenumwandlung mit einer Volumenexpansion verbunden, welche in Kombination mit der Verdichtung der Schicht durch die Bildung von ZrSiO_4 zum Versagen führte. Im Diffraktogramm konnten ebenfalls geringe Mengen an Al_2O_3 und SiO_2 nachgewiesen werden. Es ist also möglich, dass sich zu Beginn eine Ummantelung der Partikel gebildet hatte, diese jedoch nicht ausreichend war.

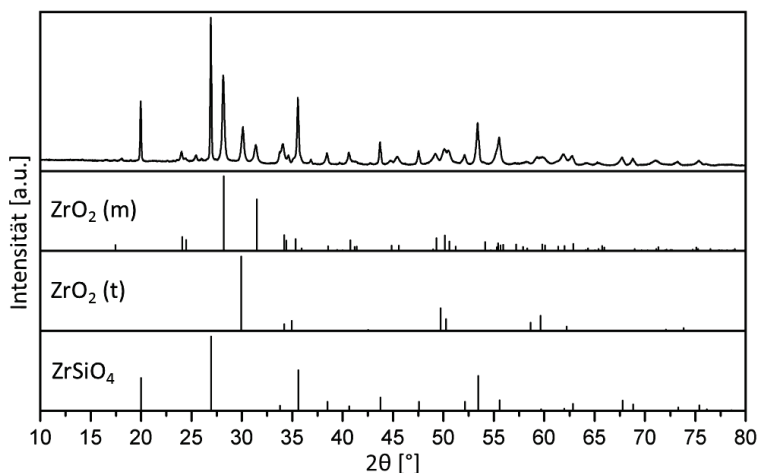


Abbildung 5.24: XRD-Analyse der im Ofen bei 1100°C für 23 h wärmebehandelten Schicht inklusive der Referenzspektren der detektierten Phasen (ZrO_2 (m) (Referenznummer): 01-086-1449, ZrO_2 (t) (Referenznummer): 01-070-7359, ZrSiO_4 (t) (Referenznummer): 01-080-1808)

Um beurteilen zu können, ob eine Ummantelung der MoSi_2 -Partikel stattfand, bevor es zu einer Reaktion der Oxidationsprodukte mit der YSZ-Matrix kam, wurde die Zeit der Wärmebehandlung auf 2 Stunden verkürzt. Zusätzlich wurde die Probe zuerst auf eine Temperatur von 600 °C abgekühlt, und erst nach einer Haltezeit von 12 Stunden mit 10K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch diese Abkühlungsphasen sollte der Spannungsaufbau in der Schicht, welcher durch ein schnelles Abkühlen der glasartige SiO_2 hervorgerufen werden kann, vermieden werden. Zusätzlich ist es möglich, dass durch die niedrige Abkühlrate das WDS-System entstehende Spannungen besser relaxiert werden konnte. Die Probe zeigte nach der Wärmebehandlung keine sichtbaren Risse oder ähnliche Beschädigungen.

Der Querschliff der Schicht wurde mittels REM analysiert (Abbildung 5.25). Die Aufnahmen zeigten, dass sich um die einzelnen MoSi_2 -Partikel eine Oxidschicht gebildet hatte. Viele der Partikel erschienen weiterhin in einem ähnlichen Kontrast, wie die sie umgebende Matrix, was bedeutet, dass das Partikel hauptsächlich aus MoSi_2 bestand. Dennoch waren auch Partikel vorhanden, die hell erschienen und somit aus einer Mo-reichen Phase bestanden. Die Schicht selbst war bereits verdichtet, und eine Reaktion zwischen gebildetem SiO_2 und ZrO_2 hatte bereits eingesetzt. Die Detailaufnahme (Abbildung 5.25, b) zeigte, dass das MoSi_2 -Partikel einen hellen Außenrand besaß. Dies war ein Indiz dafür, dass neben Al_2O_3 bereits SiO_2 und wahrscheinlich Mo_5Si_3 in dem Partikel gebildet wurde. Zusätzlich zeigte die Detailaufnahme noch einmal deutlich, dass sich außerhalb der Oxidhülle in der Matrix eine zweite Phase neben YSZ gebildet hatte. Bei dieser Phase handelte es sich um ZrSiO_4 , was mit Hilfe von EDX- Elementarverteilungsbildern bestätigt werden konnte.

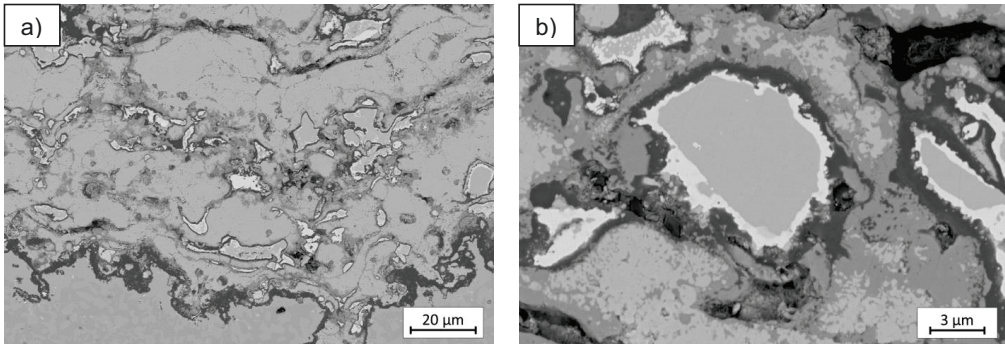


Abbildung 5.25: REM-Aufnahmen der Probe nach der Wärmebehandlung mit langsamer Abkühlrate und 12 h Haltezeit bei 600 °C. a) Übersichtsaufnahme b) Detailaufnahme eines mit einer Oxidschicht ummantelten Partikels

Um die Zusammensetzung eines Partikels zu untersuchen, wurde ein Linienscan durchgeführt, bei dem die Elementarverteilung entlang einer Linie gemessen wurde. Dadurch ergab sich die Verteilung über den Querschnitt eines Partikels und ein Verhältnis der einzelnen Elemente zueinander.

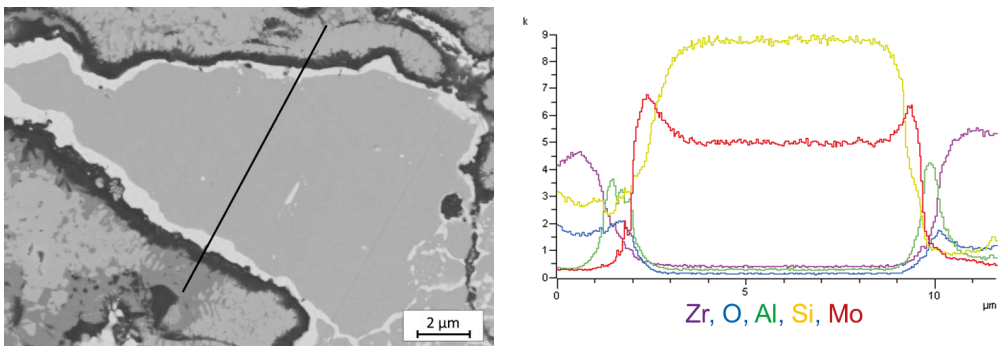


Abbildung 5.26: Linienscan durch ein MoSi_2 -Partikel nach der Wärmebehandlung mit langsamer Abkühlrate und 12 h Haltezeit bei 600 °C mit der Elementarverteilung der detektierten Elemente.

Die Analyse zeigte, dass kaum noch Al im Inneren des Partikels vorhanden war, dafür jedoch am Rand ein Maximum an Al vorlag. Der Si-Gehalt im Partikel war hoch, was dafür sprach, dass weiterhin MoSi_2 vorlag. Jedoch sank der Si-Gehalt am Rand und auf der linken Seite war erkennbar, dass Si, Zr und O vorlagen, was bedeutet, dass an dieser Stelle bereits ZrSiO_4 gebildet wurde. Die Analyse bestätigte noch einmal, dass am Rand des Partikels eine Mo-reiche Phase vorlag. Die entwickelte Oxidschicht bestand hauptsächlich aus Al_2O_3 , jedoch wurde ebenfalls SiO_2 gebildet, welches teilweise bereits mit dem YSZ reagiert hatte.

Die Wärmebehandlung mit einer langsamen Abkühlrate zeigte, dass eine in-situ Ummantelung der Partikel möglich war, jedoch muss die Wärmebehandlung weiter optimiert werden, um eine selektive Oxidation des Al zu erhalten. Wenn diese selektive Oxidation gewährleistet ist, dient

die Al_2O_3 Schicht als Oxidationsschutz für das MoSi_2 , und es sollte kein SiO_2 gebildet werden, bis das Al-Reservoir im Partikel aufgebraucht ist.

Untersuchungen der in-situ Ummantelung in Ar-Atmosphäre mit 2,9 % H_2 und 2 % H_2O

Die Bedingungen für die Wärmebehandlung wurden von den Projektpartnern des Instituts Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) für ein loses MoSi_2 Pulver mit einem Massenanteil von 6 % Al und 2 % B optimiert. Dabei zeigte sich, dass eine selektive Oxidation des Al möglich war, wenn der Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre gering genug war. Als Atmosphäre wurde Ar mit 4 % H_2 und 2 % H_2O gewählt, da in diesem System der Sauerstoffpartialdruck bei circa 10^{-14} atm lag.

Mit MoSi_2 -Pulver, welches einen Massenanteil von 6 % Al und 2 % B und einen Partikeldurchmesser von $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ besaß (Pulver E), wurden die in Kapitel 5.4.2 diskutierten Schichten hergestellt. Es handelte sich um dasselbe Pulver, mit dem das DoE (Kapitel 5.4.1) durchgeführt wurde. Tabelle 5.9 zeigt die Beschichtungsparameter, die Porosität und den mittels Bildanalyse ermittelten Gehalt an Mo-haltigen Phasen der Schichten. Im Folgenden werden die Schichten, welche mit dem feineren Pulver E hergestellt wurden, diskutiert. Der Ausgangszustand der YSZ- MoSi_2 -Mischschicht ist in Abbildung 5.22 gezeigt, wobei bei diesen Schichten rostfreier Stahl als Substrat verwendet und keine YSZ-Deckschicht aufgebracht wurde. Die für die Wärmebehandlung hergestellten Schichten wurden auf ein mit Amdry 386 beschichtetes Hastelloy X Substrat aufgebracht, und über der YSZ- MoSi_2 -Schicht wurde eine YSZ-Schicht abgeschieden. Die beiden Schichten wurden für die Untersuchung der Wärmebehandlung gewählt, da die mit einem verringerten Brennerdüsendurchmesser (6,5 mm) hergestellte Schicht eine feine Verteilung des MoSi_2 in der YSZ-Matrix besaß. Im Gegensatz dazu besaß die zweite Schicht, welche bei 450 A und 120 mm Spritzdistanz mit einem Brennerdurchmesser von 9 mm abgeschieden wurde, eine eher grobe Verteilung der Partikel. Zusätzlich wies diese Schicht die gewünschte Porosität und den gewählten Gehalt an Mo-haltigen Phasen auf.

Die WDS-Systeme wurden für 8 h bei 1100 °C wärmebehandelt. Dabei wurde Ar mit 2,9 % H_2 und 2 % H_2O als Umgebungsatmosphäre genutzt, da aufgrund von technischen Limitierungen die Nutzung von 4 % H_2 nicht möglich war. Die langsame Abkühlung nach der Wärmebehandlung hatte in den vorherigen Untersuchungen gute Resultate ergeben und wurde auch für diese Proben gewählt. Nach der Wärmebehandlung waren keine sichtbaren Schäden an der Probe erkennbar. Die Aufnahmen der Querschliffe zeigten, dass einige Risse in der Schicht vorhanden waren. Jedoch setzten sich diese Risse nicht so weit fort, dass ein Versagen der Schicht daraus resultierte. In den REM-Aufnahmen war erkennbar, dass sich eine Oxidschicht um die MoSi_2 -Partikel gebildet hat (Abbildung 5.27).

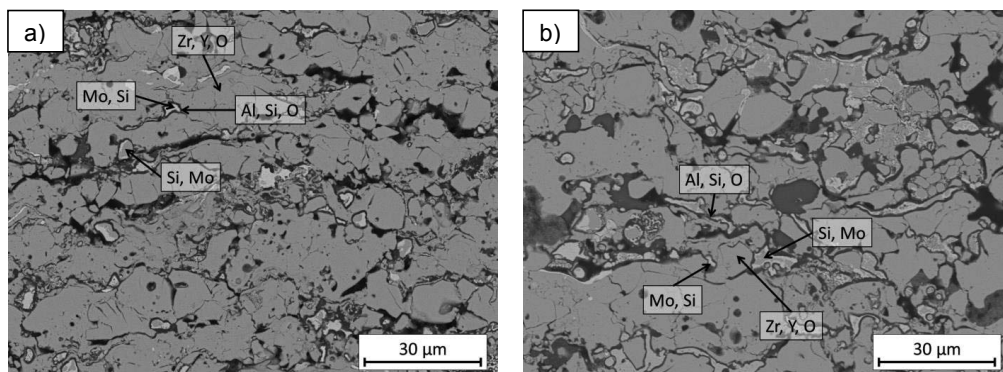


Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen der Schichten nach der Wärmebehandlung in Ar mit 2,9 % H₂ und 2 % H₂O. a) Schicht mit einer feinen Verteilung des MoSi₂ in YSZ durch die Nutzung eines kleineren Brennerdüsendurchmessers (6,5 mm), b) Schicht mit einer größeren Verteilung des MoSi₂ in YSZ bei Nutzung eines größeren Brennerdurchmessers (9 mm).

Eine genaue Charakterisierung der Oxidschicht war nicht möglich. Viele ummantelte Partikel besaßen zusätzlich einen hellen Randbereich unterhalb der Oxidschicht. Dies war ein Indiz dafür, das MoSi₂ ebenfalls oxidiert wurde, und eine Mo-reiche Phase gebildet wurde. Bei dieser Art der Wärmebehandlung kam es nicht zu einer Reaktion zwischen YSZ und dem entstehenden SiO₂, und es konnte kein ZrSiO₂ oder eine Verbindung zwischen Mo und Y₂O₃ detektiert werden. Es war jedoch auffällig, dass in beiden Schichten Partikel vorlagen, die keine Oxidschicht ausgebildet hatten. Dabei handelte es sich in beiden Schichten um im Kontrast hell erscheinende Partikel, was darauf schließen ließ, dass es sich um eine Mo-reiche Phase handelte. Partikel die keine oder eine unzureichend ausgebildete Ummantelung besaßen, konnten in der Thermozyklisierung zu einem verfrühten Versagen aufgrund der Volumenexpansion führen.

Beide Schichtsysteme wurden nach der Wärmebehandlung im Ofentest zyklert. Dabei versagten beide Schichten innerhalb der ersten 10 Zyklen. Eine genauere Aussage über die Lebenszeit dieser Schichten war nicht möglich, da eine Kontrolle der Zyklierproben erst nach 10 Zyklen stattfand. Die WDS hatte sich bei beiden Proben vollständig vom Substrat gelöst und war stark nach oben gewölbt, was für eine Volumenexpansion im unteren Bereich des WDS-Systems sprach. Die Aufnahmen der Querschliffe (Abbildung 5.28) zeigten, dass die Schicht aufgrund der Oxidation von MoSi₂ verdichtet wurde. Dabei wurden Poren und Mikrorisse von SiO₂ infiltriert, welches anschließend mit dem YSZ zu ZrSiO₂ reagierte. Über die Bildung einer Y-Mo-Verbindung konnte anhand der Untersuchungen keine Aussage getroffen werden. In den EDX-Punktanalysen wurde keine solche Phase detektiert, jedoch wurden keine Übersichtsaufnahmen erstellt, um diese Phase gezielt zu untersuchen. Fast alle Partikel wurden in den Schichten, die eine feinere Verteilung der MoSi₂-Partikel besaßen, oxidiert, und nur vereinzelt konnten noch Mo-reiche Phasen identifiziert werden. Dies ist auf die geringe Größe der eingebetteten Partikel zurück zu führen, da sie ein geringes Volumen-Oberflächen-Verhältnis besitzen, und somit durch die Bildung einer ersten Oxidschicht bereits viel Material benötigt wurde. Es ist möglich, dass in diesen kleinen Partikeln das Al-

Reservoir bereits aufgebraucht war, bevor die gesamte Oberfläche des Partikels ummantelt war. Dadurch kam es im Anschluss zu einer Oxidation des MoSi_2 während der Ofenzyklisierung.

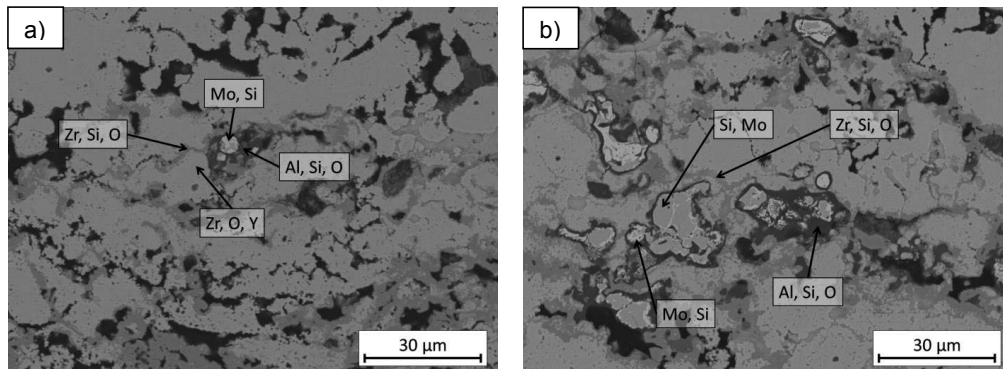


Abbildung 5.28: REM-Aufnahmen der wärmebehandelten Schichtsysteme nach 10 Zyklen Ofenzyklisierung. a) Schicht mit einer feinen Verteilung des MoSi_2 in YSZ durch die Nutzung eines kleineren Brennerdüsendurchmessers (6,5 mm), b) Schicht mit einer größeren Verteilung des MoSi_2 in YSZ bei Nutzung eines größeren Brennerdurchmessers (9 mm).

In der Schicht, in der das MoSi_2 in größeren Partikeln abgeschieden wurde, konnte ebenfalls die Bildung von SiO_2 und die damit einhergehende Volumenexpansion und Verdichtung der Schicht als Versagensursache identifiziert werden. Auch hier ist es möglich, dass das Al-Reservoir in den Partikeln bereits aufgebraucht war und somit im Anschluss SiO_2 als Oxidationsprodukt gebildet wurde. Jedoch lagen in der versagten Schicht mehrere Partikel vor, die weiterhin ummantelt waren und im Inneren MoSi_2 enthielten. Eine Erklärung für diese intakten selbstheilenden Partikel ist durch die Betrachtung der im Ausgangszustand abgeschiedenen Phasen möglich. Abbildung 5.18 zeigt die Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikel für die Schichten des DoEs. Da für das DoE dasselbe Pulver verwendet wurde, wie für die Herstellung der Proben für die Wärmebehandlung, kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung der Partikel im Ausgangszustand für die hier diskutierten Schichten ähnlich war. Das bedeutet, dass eine große Menge an $\alpha\text{-MoSi}_2$ in den Partikeln enthalten war. Bei einer Integration von Al in MoSi_2 wird dieselbe Kristallstruktur gebildet, die in $\beta\text{-MoSi}_2$ vorliegt. Die Detektion eines hohen Anteils an $\alpha\text{-MoSi}_2$ bedeutet folglich, dass wenig Al in den Partikeln enthalten war. Bei der Wärmebehandlung würden folglich nur die Partikel, in denen ebenfalls $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ in der $\beta\text{-MoSi}_2$ -Kristallstruktur vorlag, ummantelt werden. Bei einem hohen Gehalt an $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ in einem Partikel konnte dann eine schützende Al_2O_3 Schicht gebildet werden, wohingegen Partikel aus $\alpha\text{-MoSi}_2$ lediglich eine SiO_2 -Schicht entwickelten, welche in der nachfolgenden Zyklisierung keinen Schutz darstellte, da es zu einer Reaktion mit dem ZrO_2 des YSZ kam. Durch diese unterschiedliche Ummantelung können die in Abbildung 5.28, b) gezeigten intakten ummantelten MoSi_2 -Partikel erklärt werden, da in diesem Fall Al_2O_3 und kein SiO_2 während der Wärmebehandlung gebildet wurde. Die Schichten versagten folglich aufgrund einer unzureichenden Menge an Al in den abgeschiedenen Partikeln, wobei nachfolgende Untersuchungen des Pulvers, welche von den Projektpartnern der TU Delft durchgeführt wurden, zeigten, dass bereits im Ausgangspulver eine schlechte Verteilung des Al im MoSi_2 vorlag, und viel $\alpha\text{-MoSi}_2$ enthalten war.

Untersuchungen der in-situ Ummantelung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O

Da das zuvor genutzte Pulver der Firma READE keine homogene Verteilung des Al im MoSi₂ aufwies, und nach dem Spritzen ein hoher Anteil von α -MoSi₂ in der Schicht detektiert werden konnte, wurde ein anderes Pulver verwendet. Dabei handelte es sich um eine zweite Charge des MoSi₂-Pulvers, welches bereits für die Untersuchung der Wärmebehandlung an Luft verwendet wurde (Pulver F). Bei diesem Pulver lag laut XRD-Analyse nach dem Spritzen kein α -MoSi₂ in der Schicht vor. Die zweite Charge dieses Pulvers besaß einen mittleren Partikeldurchmesser von $d_{50} = 33 \mu\text{m}$ (Pulver G) (s. Kapitel 3.2.3).

Der gewünschte MoSi₂-Gehalt wurde von 20 % auf 10 % verringert, da durch die hohe Menge an MoSi₂ in der Schicht schon durch die Bildung der Ummantelung Spannungen induziert werden können. Bei der Integration einer geringeren Menge an MoSi₂ werden diese Spannungen reduziert. Zusätzlich ist es möglich, dadurch einen gewissen Anteil der durch frühzeitige Oxidation erzeugten Spannungen im Schichtsystem zu kompensieren. Um den MoSi₂-Gehalt in der Schicht zu senken, wurde die Förderrate für das Pulver verringert, während die Förderrate des YSZ konstant gehalten wurde. Aufgrund der geänderten Partikelgröße wurden die Beschichtungsparameter erneut variiert. Die Parameter, bei denen die Mikrostruktur die gewünschten Werte bezüglich Porosität und MoSi₂-Gehalt aufwies, wurden für die Herstellung der im Folgenden untersuchten Schichten gewählt. Der Gehalt an Mo-haltigen Phasen lag oberhalb des definierten Wertes. Eine Aussage über die Auswirkung der verringerten Konzentration sollte weiterhin möglich sein. Die in Tabelle 5.11 angegebenen Werte für die Porosität und den Gehalt an Mo-haltigen Phasen wurden anhand von Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops durch Bildanalyse ermittelt, wobei eine mit denselben Parametern auf rostfreiem Stahl aufgetragene Schicht verwendet wurde. Auf die Proben zur Untersuchung der Wärmebehandlung wurde eine YSZ-Oberschicht aufgebracht.

Tabelle 5.11: Beschichtungsparameter der YSZ-MoSi₂-Schicht des WDS-Systems zur Untersuchung der in-situ Ummantelung von MoSi₂ mit Al in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Porosität [%]	Mo-haltige Phasen [%]
420	140	20	18,7	16,1

Nach der Beschichtung wurde für eine Probe ein Querschliff hergestellt, um die Mikrostruktur mittels REM zu untersuchen. Diese REM-Analyse wurde von den Kollegen des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) durchgeführt.

Die Aufnahmen des REM zeigten bereits anhand des Kontrastes, welchen die integrierten Partikel besaßen, dass eine Zersetzung des MoSi₂ während des Spritzens stattgefunden hatte. Die mittels EDX ermittelten Elementarverteilungen sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Die Elementarverteilung zeigte noch einmal, dass Partikel mit einem geringeren Gehalt an Si in die Schicht integriert wurden, wobei jedoch nur vereinzelt Partikel abgeschieden wurden, in denen kein Si mehr enthalten war. In der EDX-Punktanalyse konnte nachgewiesen werden, dass viele

Partikel eine Mo-reiche Phase beinhalteten, und nur vereinzelt MoSi_2 abgeschieden wurde. Die Elementarverteilung des Al verdeutlichte, dass nur eine geringe Menge an Al in den Partikeln enthalten war, und dass viele der abgeschiedenen Partikel kein Al enthielten. Dafür erschienen kleine Partikel, die nur Al und kein Si oder Mo enthielten. Bei diesen Partikeln handelte es sich um Al_2O_3 . Es ist möglich, dass durch das Abdampfen von Si Mo_5Si_3 gebildet wurde. In diese Si-Mo-Phase kann kein Al integriert werden, wodurch sich reines Al an dem Partikel abschied, welches durch die Umgebungsluft beim APS-Prozess leicht oxidiert werden konnte. Der Vergleich zwischen den Elementarverteilungen der einzelnen Elemente verdeutlichte, dass keine Reaktion zwischen MoSi_2 oder seinen Zersetzungsprodukten und dem YSZ stattgefunden hatte.

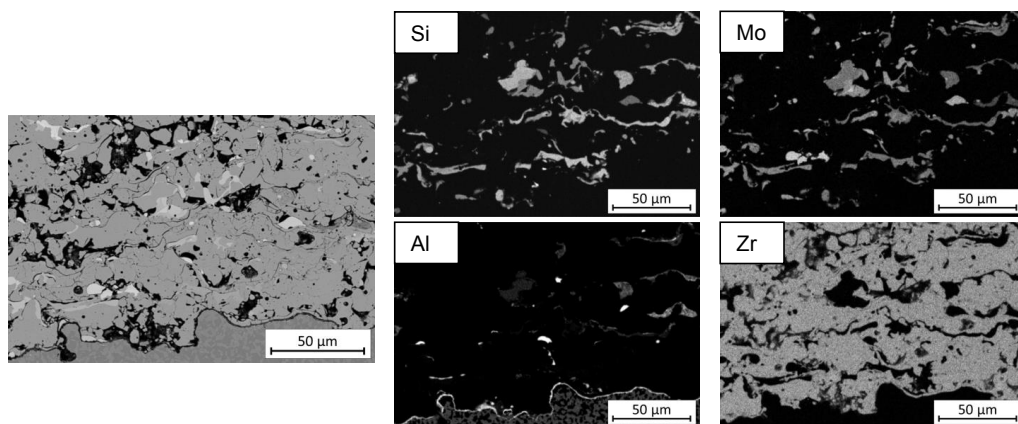


Abbildung 5.29: REM-Analyse der Schichten hergestellt aus Pulver G und YSZ im Ausgangszustand inklusive EDX-Elementarverteilung von Si, Mo, Al und Zr

Das WDS-System wurde von den Projektpartnern des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) in Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O bei 1100 °C für 4 Stunden wärmebehandelt. Dabei wurde keine spezifische Abkühlrate verwendet, um Spannungen in der Schicht zu verringern. Nach der Wärmebehandlung zeigten die Schichten keine sichtbaren Schäden, jedoch bildeten sich nach einem Tag Risse in der WDS (Abbildung 5.30).

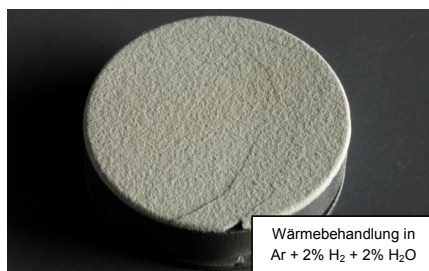


Abbildung 5.30: Fotografie des WDS-Systems hergestellt aus Pulver G und YSZ nach der Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O

Eine der wärmebehandelten Schichten wurde materialographisch präpariert, und der erzeugte Querschliff mittels REM von den Projektpartnern des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) analysiert. Die Schichten zeigten einen hohen Grad der Schädigung innerhalb der YSZ-MoSi₂-Mischschicht, wobei die Risse ebenfalls durch MoSi₂ Partikel hindurch liefen, diese jedoch keine Anzeichen einer Oxidationsreaktion aufwiesen (Abbildung 5.31, a)). Dies bestätigte noch einmal, dass die Risse entstanden, als die Probe bereits abgekühlt war. Einige Bereiche der Probe zeigten bis auf kleine Risse keinerlei Schädigung (Abbildung 5.31, b)), wobei sowohl die beschädigten, als auch die intakten Bereiche Partikel aufwiesen, um die sich eine Oxidschicht gebildet hatte.

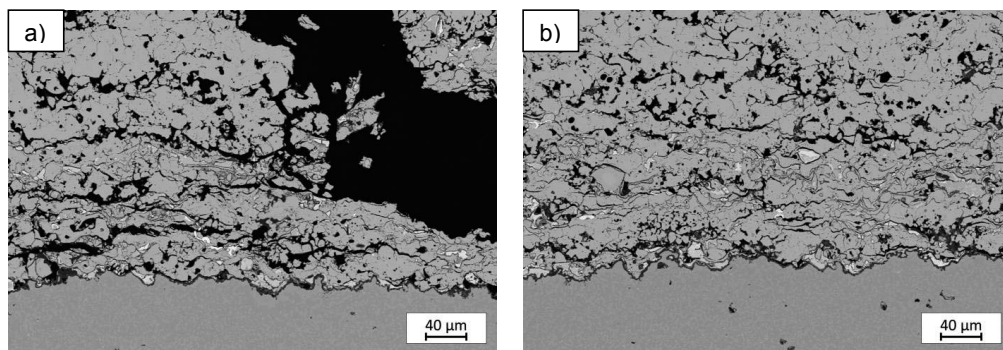


Abbildung 5.31: REM-Aufnahmen des WDS-Systems hergestellt aus Pulver G und YSZ nach der Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O. a) Position mit nach der Wärmebehandlung entstandenen Rissen, b) Position mit wenigen induzierten Rissen

Es ist auffällig, dass an der Position, wo die Schicht starke Risse entwickelt hatte (vgl. Abbildung 5.31, a)), eine höhere Anzahl an integrierten selbstheilenden Partikeln vorlag, als an der Position, an der eine nur geringfügige Rissbildung aufgetreten war (vgl. Abbildung 5.31, b)). Es ist möglich, dass in Bereichen, an denen viel MoSi₂ in der Schicht abgeschieden wurde, aufgrund der Ummantelung Spannungen entstanden, die zu einer Rissbildung führten. Diese Rissbildung könnte reduziert werden, indem der Anteil an MoSi₂ in der Schicht weiter verringert wird.

Um die Entwicklung einer in-situ Ummantelung zu beurteilen, wurden von den Kollegen des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) EDX-Analysen zur Elementarverteilung an einem Partikel durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass sich um die Partikel eine Oxidschicht gebildet hatte. Diese bestand zumindest zum Teil aus Al₂O₃, jedoch konnte nicht ausgeschlossen werden, dass ebenfalls SiO₂ gebildet wurde. In dem Partikel selbst war kein Al mehr enthalten. Die gesamte Menge an im Partikel enthaltenen Al war an den Rand diffundiert und wurde dort oxidiert. Auffällig am Si-Gehalt des Partikels war die geringere Konzentration am Rand. Dabei war nicht sicher, ob aus dem untersuchten Partikel während des Spritzens Si abgedampft war, oder ob sich während der Wärmebehandlung SiO₂ gebildet hatte, und der Randbereich deswegen Si-arm war. Auch der höhere Gehalt an Mo im Randbereich gab darüber keinen weiteren Aufschluss. Die Elementarverteilungen von Zr und Y zeigten, dass während der Wärmebehandlung keine

Reaktion zwischen dem Matrixmaterial und Oxidationsprodukten stattgefunden. Da kein ZrSiO_4 nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass kein SiO_2 gebildet wurde, oder zumindest, dass entstehendes SiO_2 im Inneren der Al_2O_3 Ummantelung lag, und dadurch eine Reaktion mit ZrO_2 verhindert wurde.

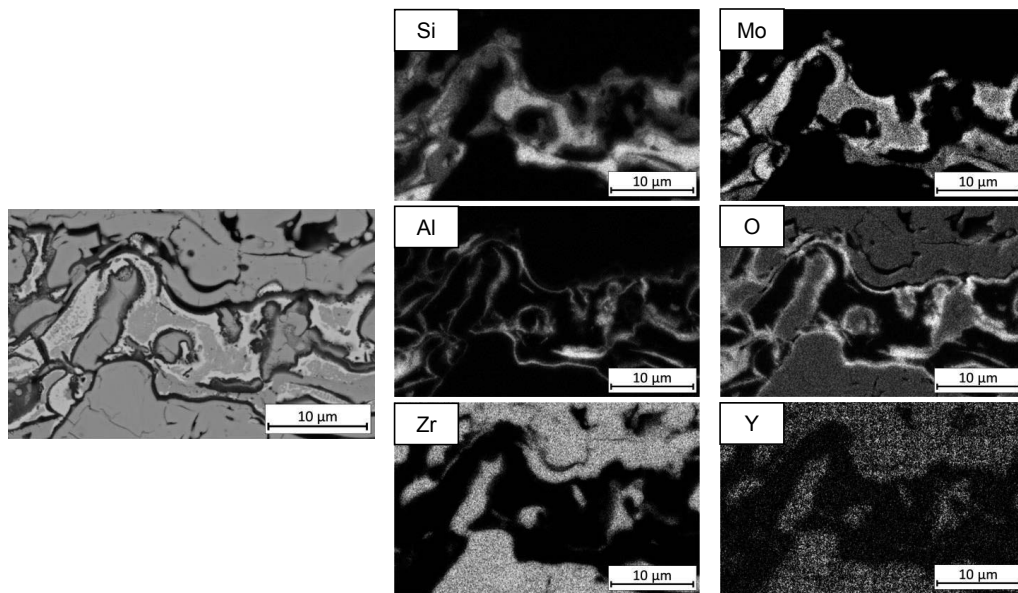


Abbildung 5.32: REM-Analyse der Schichten hergestellt aus MoSi_2 mit einem Pulver G und YSZ nach der Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O inklusive EDX-Elementarverteilung von Si, Mo, Al, Zr, Y und O

Trotz der Rissbildung nach der Wärmebehandlung wurde das Schichtsystem am Institut für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) im Ofentest zyklert, da die Möglichkeit einer Rissheilung bestand. Dabei wurde eine Hochtemperaturphase von 1,5 Stunden bei 1100 °C gewählt und eine Niedrigtemperaturphase von 15 Minuten bei Raumtemperatur. Zum Vergleich wurde ein mit den in Tabelle 5.11 angegebenen Parametern hergestelltes WDS-System zyklert, welches zuvor nicht wärmebehandelt wurde. Beide Schichten versagten innerhalb von 4 Zyklen. Exemplarisch wird im Folgenden die Mikrostruktur der Probe gezeigt, bei der zuvor keine Wärmebehandlung durchgeführt wurde. Da die wärmebehandelte Probe bereits Risse aufwies, war der Versagensmechanismus während der Zyklierung bei dieser Probe eher auf die bereits vorhandenen Risse zurückzuführen.

Die REM-Analyse, welche von den Kollegen des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) durchgeführt wurde, zeigte das bekannte Versagensmuster der YSZ- MoSi_2 -Schicht. Durch die Zyklierung kam es zu einer Verdichtung der WDS aufgrund der Bildung von SiO_2 . Dieses reagierte mit dem YSZ zu ZrSiO_4 und verringerte so die Fähigkeit der Schicht Spannungen aufzunehmen. Zusätzlich bildete sich eine Mo-Y-Oxidphase, wodurch das YSZ destabilisiert wurde. Es kam zur Bildung von monoklinem ZrO_2 , was ebenfalls eine Volumenexpansion aufgrund der Phasenumwandlung von

tetragonal zu monoklin zur Folge hatte. Viele der in das YSZ eingebetteten Partikel lagen weiterhin mit einer Oxidschicht vor, und es war erkennbar, dass sie noch nicht komplett oxidiert wurden. Dennoch war die Menge an Oxidationsprodukt ausreichend, um eine so große Volumenexpansion zu erzeugen, dass die Schicht versagte.

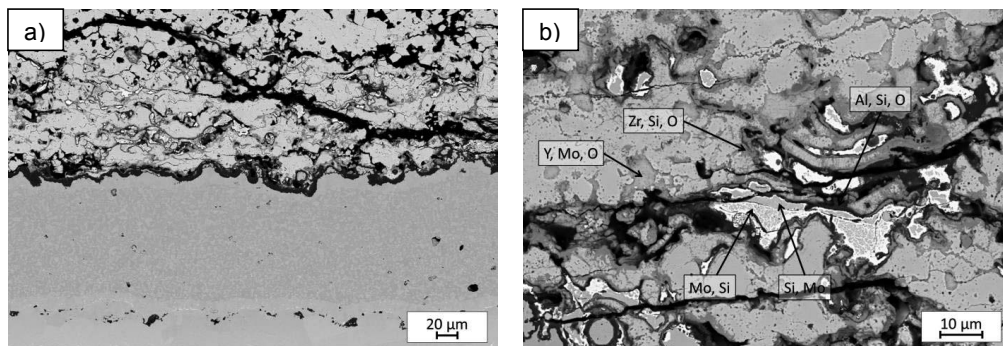


Abbildung 5.33: REM-Analyse der Schichten hergestellt aus Pulver G und YSZ nach der Ofenzyklisierung (z = 2, Zeit in der Hochtemperatur = 3 h)

5.4.4 Zusammenfassung

Erste Untersuchungen zur Ummantelung von MoSi_2 -Partikeln mit Al wurden an Schichten durchgeführt, die an Luft wärmebehandelt wurden. Dabei zeigte sich, dass 23 h Wärmebehandlung bei 1100°C zu einem Versagen der Schicht führten. Die Schichten wurden dabei stark oxidiert, und die Volumenexpansion hatte ein Abplatzen der Schichten während der Abkühlphase zur Folge. Zusätzlich konnte eine Verbindung aus Mo, Y und O detektiert werden, was bedeutet, dass das durch die Oxidation produzierte MoO_3 mit dem Y des YSZ reagierte. Dies hatte eine Destabilisierung des YSZ zur Folge, wodurch monoklines ZrO_2 gebildet wurde, was ebenfalls eine Volumenexpansion hervorrief. Monoklines ZrO_2 ist spröde und kann somit das Risswachstum fördern. Durch die Verkürzung der Zeit der Wärmebehandlung auf 2 h und eine stufenweise Abkühlung der Proben konnte ein Abplatzen der Schichten verhindert werden. Die so wärmebehandelten Schichten zeigten eine in-situ entstandene Oxidschicht um die MoSi_2 -Partikel. Analysen ergaben, dass es sich um eine Mischung aus Al_2O_3 und SiO_2 handelte. In den Proben konnte ZrSiO_4 nachgewiesen werden, was bedeutet, dass entstandenes SiO_2 bereits mit der YSZ-Matrix reagiert hatte. Dies verdeutlicht, dass Al_2O_3 und SiO_2 zeitgleich gebildet wurden, und somit kein direkter Schutz der selbstheilenden Partikel durch die Oxidschicht gegeben war.

Um eine selektive Oxidation des Al zu erreichen, wurden die Bedingungen der Wärmebehandlung von den Projektpartnern des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) untersucht und optimiert. Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O wurde als Umgebung für eine 4 stündige Wärmebehandlung bei 1100°C gewählt.

Einige mit einem Pulver der Firma READE ($d_{50} = 20 \mu\text{m}$) (Pulver E) hergestellte Proben wurden in Ar-Atmosphäre mit 2,9 % H_2 und 2 % H_2O wärmebehandelt. Dabei zeigte sich jedoch, dass nicht alle Partikel mit einer Oxidschicht umgeben wurden. Zusätzlich ist es wahrscheinlich, dass aufgrund des in diesen Schichten hauptsächlich vorliegenden $\alpha\text{-MoSi}_2$, in dem kein Al integriert sein konnte, diese Oxidschicht hauptsächlich aus SiO_2 bestand. Folglich oxidierten die Partikel während der Ofenzyklisierung, was dazu führte, dass die Schicht verdichtet wurde. Die Untersuchung dieser Schichten zeigte, dass die Integration von großen Partikeln zu bevorzugen war. Diese besaßen ein größeres Volumen-Oberflächen-Verhältnis und enthielten somit mehr Al in den Partikeln, welches an die Oberfläche diffundieren konnte, um dort oxidiert zu werden. Bei kleinen Partikeln ist es wahrscheinlicher, dass das Al-Reservoir bereits aufgebraucht war, bevor eine durchgängige Ummantelung der Partikel erzeugt werden konnte. Diese unzureichend geschützten Partikel oxidierten dann während der Zyklisierung und führten zu einem Versagen der Schicht. Zusätzlich ist es möglich, dass das Al-Reservoir während der Zyklisierung aufgebraucht wurde und anschließend SiO_2 gebildet wurde.

Verbesserte Schichten mit einem MoSi_2 -Pulver, das eine homogenere Al-Verteilung besaß (Pulver G), wurden von den Kollegen des Instituts für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) wärmebehandelt, zyklisiert und analysiert. Die Untersuchungen zeigten, dass trotz der Verwendung des besseren Pulvers und der Verringerung des MoSi_2 -Gehaltes der Schicht keine selbstheilende Schicht hergestellt wurde. Die Beschichtungsbedingungen waren noch nicht ideal optimiert, wodurch während des Spritzens Si verloren ging und Mo-reiche Phase in die Schicht integriert wurden. In diesen Mo-reichen Phasen kann kein Al integriert werden, wodurch eine inhomogene Verteilung des Al hervorgerufen wurde. Durch eine Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O wurden viele Partikel mit einer Oxidschicht ummantelt. Exemplarisch konnte nachgewiesen werden, dass durch die Wärmebehandlung eine Ummantelung mit Al_2O_3 entstand, und keine Reaktionen zwischen der YSZ-Matrix und den Partikeln stattfand. Die wärmebehandelten Schichten zeigten ein erhöhtes Maß an Rissbildung an den Positionen, an denen viel MoSi_2 in die Schicht integriert war. Dies war auf die Volumenexpansion bei der Bildung der Oxidummantelung zurück zu führen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des WDS-Systems wäre die Integration von weniger MoSi_2 , wobei die Konzentration ausreichend hoch sein sollte, um einen selbstheilenden Effekt zu erhalten. Zusätzlich zeigten Analysen zur Elementarverteilung in einem Partikel der wärmebehandelten Schicht, dass kein Al mehr in dem Partikel vorhanden war. Das komplette Reservoir wurde verbraucht, um die Al_2O_3 -Schicht zu erzeugen. Die Oxidschicht verlangsamte jedoch nur die Oxidation des Partikels, so dass nach der Oxidation des Al Si oxidiert wurde. Es wäre von Vorteil, wenn nach der Wärmebehandlung ein Rest des Al-Reservoirs im Partikel vorhanden wäre. Dies könnte durch eine Erhöhung des Massenanteils von Al im MoSi_2 erreicht werden. Zusätzliche Optimierungen der Beschichtungsparameter zur Minimierung des Si-Verlustes sind notwendig.

5.5 Herstellung von YSZ- MoSi_2 -Schichten über Doppelinjektion bei Verwendung von MoSi_2 mit 12 % Al

Die vorherigen Untersuchungen zeigten, dass eine homogene Verteilung des Al an den abgeschiedenen Partikeln notwendig ist, um eine in-situ Ummantelung zu ermöglichen.

Weiterhin wäre es von Vorteil, wenn nach der Wärmebehandlung ein Al-Reservoir in den Partikeln verbleiben würde, um eine Oxidation des Si zu verhindern. Aus diesem Grund wurden Proben mit einem MoSi₂-Pulver mit einem Massenanteil von 12 % Al und 2 % B hergestellt, und ihr Oxidationsverhalten untersucht.

5.5.1 Nutzung von einfach-windgesichtetem Pulver

Für erste Versuche wurde ein Pulver mit einem Partikeldurchmesser von $d_{50} = 37 \mu\text{m}$ verwendet (Pulver H). Dieses Pulver wurde von den Projektpartnern der TU Delft windgesichtet, wobei nur eine geringe Menge an Pulver zur Verfügung stand. Aufgrund dieser Limitierung wurden die Beschichtungsparameter für die Verwendung dieses Pulvers nicht optimiert, sondern dieselben Bedingungen genutzt, wie zur Herstellung der Schichten, welche in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O wärmebehandelt wurden (vgl. Kapitel 5.4.3. Untersuchungen der in-situ Ummantelung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O), da bei diesen Bedingungen der geringste Sauerstoffpartialdruck vorlag, und somit Al selektiv oxidiert werden sollte.

Tabelle 5.12: Beschichtungsparameter der YSZ-MoSi₂-Schicht bei der Nutzung des MoSi₂-Pulvers H

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	Porosität [%]	Mo-haltige Phasen [%]
420	140	20	19,5	12,0

Auf die YSZ-MoSi₂-Schicht wurde eine YSZ-Oberschicht aufgebracht. Dieses auf ein Stahlsubstrat aufgebrachte WDS-System wurde für die Analyse des Ausgangszustands verwendet. Für 2 weitere Proben wurde Hastelloy X mit Amdry 365 als HVS für die Probenabscheidung verwendet. Eine dieser Proben wurde ohne vorherige Wärmebehandlung im Ofentest zyklert, während die zweite Probe vor der Zyklisierung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O wärmebehandelt wurden. Wärmebehandlung und Zyklisierung (vgl. Kapitel 5.4.3. Untersuchungen der in-situ Ummantelung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O) wurden am Institut für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) durchgeführt, ebenso wie die Analyse der Schichtsysteme mittels REM.

Mikrostruktur im Ausgangszustand

Anhand der Bildanalyse von Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops wurden die Porosität und der Gehalt an MoSi₂ und Mo-reichen Phasen ermittelt (s. Tabelle 5.12). Die Porosität lag mit 19 % oberhalb der Porosität der YSZ-Vergleichsschicht (17 %). Dies kann von Vorteil sein, wenn ein geringer Anteil der MoSi₂-Partikel aufgrund einer unzureichenden Ummantelung mit Al₂O₃ frühzeitig oxidiert, und die Schicht leicht verdichtet wird. Die Aufnahmen zeigten, dass die integrierten Partikel gleichmäßig in der Schicht verteilt vorlagen, wobei hauptsächlich große Partikel abgeschieden wurden, die beim Auftreffen auf das Substrat stark verformt wurden. Dies spricht für ein nahezu komplettes Aufschmelzen der Partikel im Plasmagasstrahl, was die Zersetzung des Materials begünstigen könnte. Ein Teil der feinen Partikeln in der Schicht war

entweder auf den Feinanteil im Ausgangspulver zurückzuführen, oder darauf, dass Partikel beim Auftreffen auf das Substrat verspritzten, und kleine Partikel gebildet wurden. Der Gehalt an Mo-Si-Phasen in der Schicht war weiterhin etwas höher als der für die selbstheilenden Schichten neu festgelegte Anteil von 10 %. Eine Optimierung der Beschichtungsbedingungen war aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Pulvermenge nicht möglich.

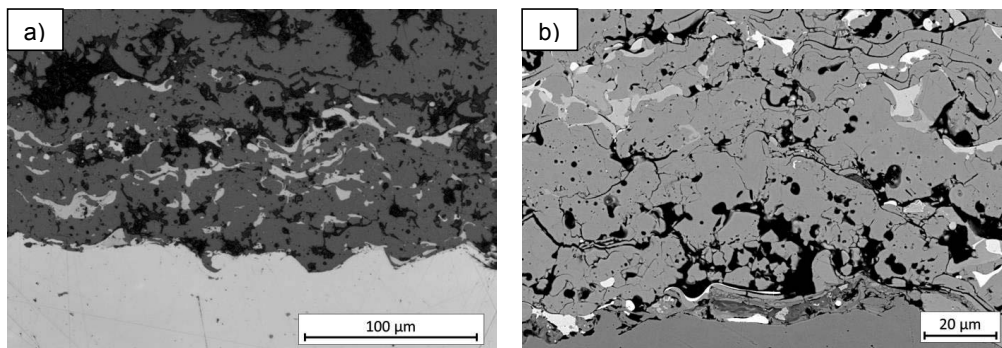


Abbildung 5.34: Aufnahmen der YSZ-MoSi₂-Schicht hergestellt mit Pulver H. a) konfokales Lasermikroskop, b) REM

In der Analyse mittels REM zeigte sich, dass viele der abgeschiedenen Partikel während des Aufenthaltes im Plasmagasstrahl eine beginnende Zersetzung erfahren hatten. In der Mehrzahl der Partikel lag eine Mo-reiche Phase vor, was am Kontrast in den REM-Aufnahmen ersichtlich war. Diese Aussage konnte zusätzlich durch EDX-Punktanalysen verifiziert werden. Neben dem verringerten Si-Gehalt konnte nachgewiesen werden, dass der Massenanteil von Al in allen untersuchten Partikeln niedriger als 12 % ausfiel. Eine mögliche Erklärung für den geringen Gehalt an Al ist, dass Al nicht in die Mo-reichen Mo-Si-Phasen integriert werden kann. Durch das Abdampfen von Si wurde eine Auslagerung von Al aus dem MoSi₂ hervorgerufen. Durch eine Vermeidung der Zersetzung des MoSi₂-Pulvers könnte es möglich sein, auch den Al-Gehalt der in der Schicht integrierten Partikel zu erhöhen.

Mikrostruktur nach der Zyklierung

2 der zuvor beschriebenen Proben wurden im Ofentest zyklert, wobei eine Probe zuvor in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O wärmebehandelt wurde, während die Andere ohne eine vorherige Wärmebehandlung zyklert wurde. Die Hochtemperaturphase wurde auf 1,5 h bei 1100 °C und die Niedrigtemperaturphase auf 15 Minuten bei Raumtemperatur festgelegt. Die wärmebehandelte Probe versagte nach 8 Zyklen (12 h in der Hochtemperatur), wohingegen die nicht wärmebehandelte Schicht eine Lebensdauer von 15 Zyklen (22,5 h in der Hochtemperatur) besaß. Im Folgenden wird nur das Versagen der zuvor wärmebehandelten Probe diskutiert, da die Versagensmechanismen beider Proben identisch waren. Die Schicht versagte innerhalb der YSZ-MoSi₂-Schicht, in welcher viele Risse zu finden waren. Eine mittels EDX ermittelte Elementarverteilung zeigte, dass die Partikel mit einer Oxidschicht ummantelt wurden. Die Verteilung des Al ließ klar erkennen, dass an der Oberfläche der Partikel Al₂O₃ gebildet wurde, jedoch schien in den Partikeln selbst kein Al mehr enthalten zu sein. Die Partikel, bei denen eine

klare Ummantelung von Al_2O_3 erkennbar war, besaßen einen hohen Gehalt an Si und Mo. Ob es sich um MoSi_2 oder eine Mo-reiche Phase handelte, war jedoch unklar. Die Ummantelung schien die Oxidation des Si zwar nicht zu verhindern, da auch um diese Partikel herum ZrSiO_4 detektiert werden konnte, jedoch wurde die Reaktion durch die Oxidationsbarriere aus Al_2O_3 verlangsamt.

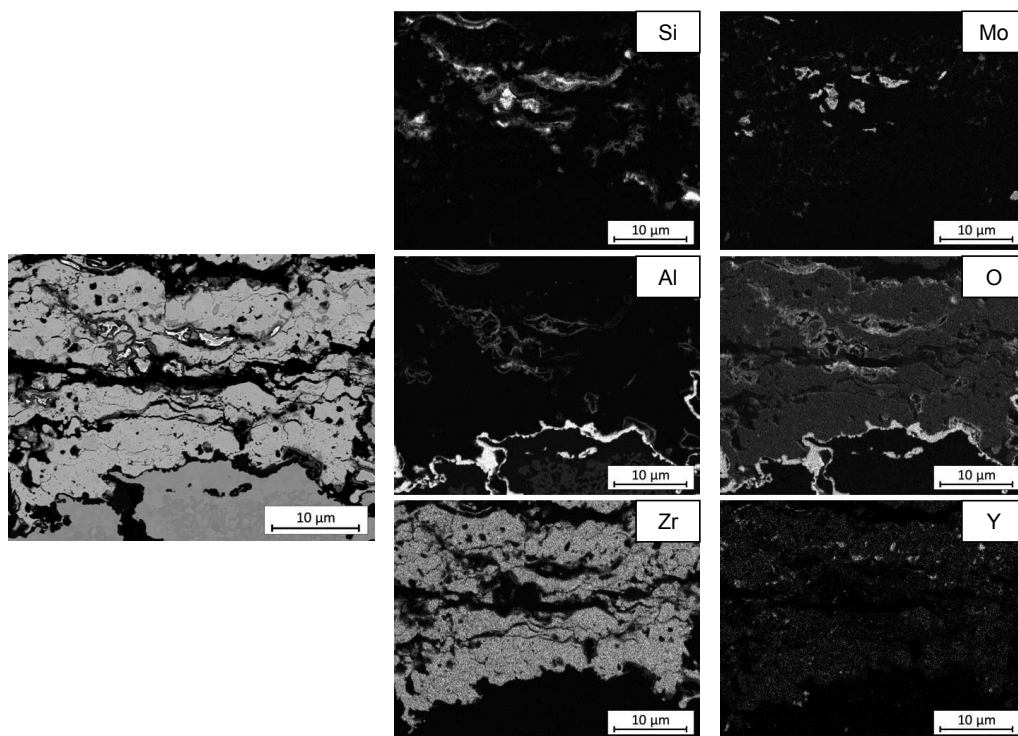


Abbildung 5.35: REM-Analyse der wärmebehandelten Schicht hergestellt aus Pulver H und YSZ nach der Ofenzyklisierung ($z = 8$) inklusive EDX-Elementarverteilung von Si, Mo, Al, Zr, Y und O

Die Verteilungen von Mo und Y ließen darauf schließen, dass während der Zyklisierung eine Reaktion zwischen MoO_3 und Y_2O_3 stattgefunden hatte, da die Verteilung des Y im YSZ nicht mehr homogen war und in Bereichen, an denen auch Mo detektiert werden konnte, erhöht war. Verbindungen zwischen Mo und Y lagen nicht in der Nähe von klar identifizierbaren selbstheilenden Partikeln. Das bedeutet entweder, dass MoO_3 in der Gasphase durch die Schicht diffundierte und erst nach einiger Zeit mit Y reagierte, oder, dass an diesen Stellen selbstheilende Partikel vorlagen, die aufgrund einer nicht ausreichenden Ummantelung frühzeitig oxidierten. Ähnlich wie bei den Proben mit einem Massenanteil von 6 % Al (Kapitel 5.4.3, Untersuchungen der in-situ Ummantelung in Ar-Atmosphäre mit 4 % H_2 und 2 % H_2O) führte diese Reaktion zwischen Mo und Y zu einer Destabilisierung des YSZ. Dadurch konnte monoklines ZrO_2 gebildet werden. Die Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem ZrO_2 bewirkte eine Volumenexpansion, die zusammen mit der Volumenerhöhung durch die Oxidationsreaktion des MoSi_2 zu einem Versagen der Schicht führte.

Viele der zum Versagen führenden Reaktionen sollten durch eine ausreichende Ummantelung der in die Schicht integrierten Partikel verzögert werden können. Eine Verhinderung der Oxidation ist nicht möglich, da nach der vollständigen Oxidation des zur Verfügung stehenden Al das Si oxidiert wird. Eine vollständige Eliminierung der Oxidation ist nicht erwünscht, da dann der Selbstheilungsprozess für Risse, die die Ummantelung zerstören, nicht mehr möglich wäre. Durch die Oxidation von MoSi_2 entsteht zwangsläufig MoO_3 , welches anschließend mit dem in der Matrix vorhandenen Y reagieren kann. Diese Reaktion und die damit einhergehende Destabilisierung des YSZ kann nicht verhindert werden. Durch die Integration eines geringeren Anteils an MoSi_2 kann die produzierte Menge an MoO_3 reduziert werden. Das bedeutet, dass zur Herstellung einer selbstheilenden Schicht die Beschichtungsparameter optimiert werden müssen, damit keine Zersetzung des Pulvers während des Spritzens auftritt. Die Zersetzung beeinflusst den Si- und Al-Gehalt in den abgeschiedenen Partikeln. Außerdem sollte der Anteil an in die Schicht integriertem MoSi_2 noch einmal verringert werden, um die durch Volumenexpansionen induzierten Spannungen zu verringern.

5.5.2 Erste Ergebnisse zur Optimierung von Schichten mit dreifach-windgesichtetem Pulver

Von den Projektpartnern der TU Delft wurde MoSi_2 -Pulver mit einem Massenanteil von 12 % Al und 2 % B zur Verfügung gestellt. Das Pulver wurde von den Projektpartnern dreimal windgesichtet um den Feinanteil im Pulver zu reduzieren. Durch diesen Prozess ergab sich eine mittlere Partikelgröße von $d_{50} = 33 \mu\text{m}$ (Pulver I) (vgl. Kapitel 3.2.4). Um den MoSi_2 -Gehalt in der Schicht zu reduzieren, wurde die Fördermenge des YSZ erhöht, da eine Reduzierung der geförderten Menge an MoSi_2 nicht möglich war. Zusätzlich wurde der Injektionsabstand erhöht, um eine Zersetzung der MoSi_2 -Partikel im Plasmagasstrahl zu verhindern. Aus dem gleichen Grund wurde die Spritzdistanz im Vergleich zu den in Kapitel 5.5.1 hergestellten Schichten verringert. So wurde die Aufenthaltszeit im Plasma verringert. Um den Einfluss der Verformung der Partikel und der Bildung von verspritzten Partikeln zu beurteilen, erfolgte die Probenkühlung für einige gefertigte Schichten unter geänderten Bedingungen. Durch eine hohe Probenkühlung von der Front- und Rückseite sollte die Bildung von verspritzten Partikeln begünstigt werden, wohingegen eine ungekühlte Probe aufgrund der höheren Substrattemperatur eher verformte Partikel ohne die Bildung von verspritzten Partikeln erzeugen sollte [35, 152-155]. Eine Probe wurde bei einer höheren Stromstärke gespritzt, da die Porosität der zuvor produzierten Schichten recht hoch war. Dadurch sollte eine bessere Aufschmelzung des YSZ gewährleistet werden. Für alle in Tabelle 5.13 gezeigten Beschichtungsparameter wurde je eine Schicht auf rostfreien Stahl aufgebracht und 2 Ofenzykliprüfungen hergestellt. Über die YSZ- MoSi_2 -Schicht wurde eine YSZ-Schicht aufgebracht. Um die Schichten im Ausgangszustand zu untersuchen, erfolgte die Herstellung von Querschliffen aus den auf Stahl gespritzten Proben. Die Analyse erfolgte wiederum mit dem konfokalen Lasermikroskop. Die Porosität und der Anteil an in die YSZ-Schicht integrierten Partikeln wurde mittels Bildanalyse bestimmt.

Tabelle 5.13: Beschichtungsparameter der YSZ-MoSi₂-Schichten bei der Nutzung von Pulver I inklusive der mittels Bildanalyse ermittelten Porosität und dem Anteil an Mo-haltigen Phasen

Stromstärke [A]	Spritzdistanz [mm]	Injektionsdistanz [mm]	YSZ- Förderrate [g/min]	Proben- kühlung	Porosität [%]	Mo- haltige Phasen [%]
420	120	20	160	4 bar Front	17,5	9,0
420	120	30	81	4 bar Front	20,9	7,0
420	120	30	160	4 bar Front	21,2	4,7
420	120	35	160	4 bar Front	19,7	4,7
420	120	40	160	4 bar Front	21	3,4
420	120	45	160	4 bar Front	21,7	2,7
420	120	50	81	4 bar Front	20,3	1,3
420	120	50	160	4 bar Front	24,1	0,9
420	120	40	160	5 bar Front + Rückseite	21,9	3,3
420	120	40	160	keine	20,9	3
470	120	40	160	4 bar Front	16,7	2,9

Der Gehalt an MoSi₂ lag in allen Schichten unterhalb der gewünschten 10 %, wobei wie bereits in Kapitel 5.4.3 beschrieben, eine zusätzliche Reduzierung des MoSi₂-Gehaltes in der Schicht zur Verringerung der durch Volumenexpansion induzierten Spannungen führen könnte. Es war auffällig, dass der Gehalt an Mo-haltigen Phasen für eine Injektionsdistanz von 30 mm und 35 mm gleich blieb, da in Kapitel 5.4.1 über die Durchführung eines DoEs die Injektionsdistanz als maßgeblicher Parameter für den MoSi₂-Gehalt in der Schicht identifiziert wurde. Es ist jedoch möglich, dass bei 30 mm Injektionsabstand noch Material zersetzt wurde, wohingegen bei einer Injektionsdistanz von 35 mm keine bzw. eine geringere Zersetzung stattfand, die Partikel jedoch nicht komplett aufgeschmolzen wurden. Der Verlust an Material durch Zersetzung bei 30 mm würde sich durch die bei 35 mm unzureichend aufgeschmolzene Menge an Partikeln ausgleichen. Die Stärke der Probenkühlung schien ebenfalls keinen Einfluss auf die Menge an integrierten Partikeln zu haben, da der Gehalt an Mo-haltigen Phasen bei den bei gleicher Stromstärke hergestellten Proben mit einer Injektionsdistanz von 40 mm im Rahmen des Analysenfehlers gleich war. Jedoch bestimmte die Substrattemperatur die Art der Abscheidung, also, ob es zu einem Verspritzen des Materials kam, oder ob ein Partikel lediglich deformiert

wurde. Somit war die Menge an abgeschiedenem Material weiterhin primär vom Aufschmelzgrad der Partikel abhängig.

Die Form der abgeschiedenen Mo-haltigen Partikel konnte anhand der Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops verglichen werden. Die Form veränderte sich mit der Injektionsdistanz (Abbildung 5.36, a-c)). Bei einer Injektionsdistanz von 20 mm wurden die Partikel beim Auftreffen auf das Substrat stark deformiert und abgeflacht, was für eine hohe Aufschmelzung der Partikel sprach. Im Gegensatz dazu waren bei einer Injektionsdistanz von 40 mm in der Schicht eher leicht deformierte Partikel zu finden. Dies ließ vermuten, dass die Partikel nicht komplett auf-, sondern nur angeschmolzen wurden. Dennoch wurden auch bei dieser Injektionsdistanz feine oder abgeflachte Partikel gefunden, die einerseits auf kleine Partikel im Ausgangspulver zurückzuführen waren und andererseits entstanden, wenn ein Partikel beim Auftreffen auf die Oberfläche zersprang und damit eine verspritzte Form der Abscheidung auftrat. Die Partikel, die bei einem Injektionsabstand von 50 mm in der Schicht abgeschieden wurden, sind klein und abgeflacht. Dies wies darauf hin, dass bei dieser hohen Injektionsdistanz aufgrund der niedrigen Energieübertragung nur kleine Partikel im Plasmagasstrahl auf- oder angeschmolzen werden konnten.

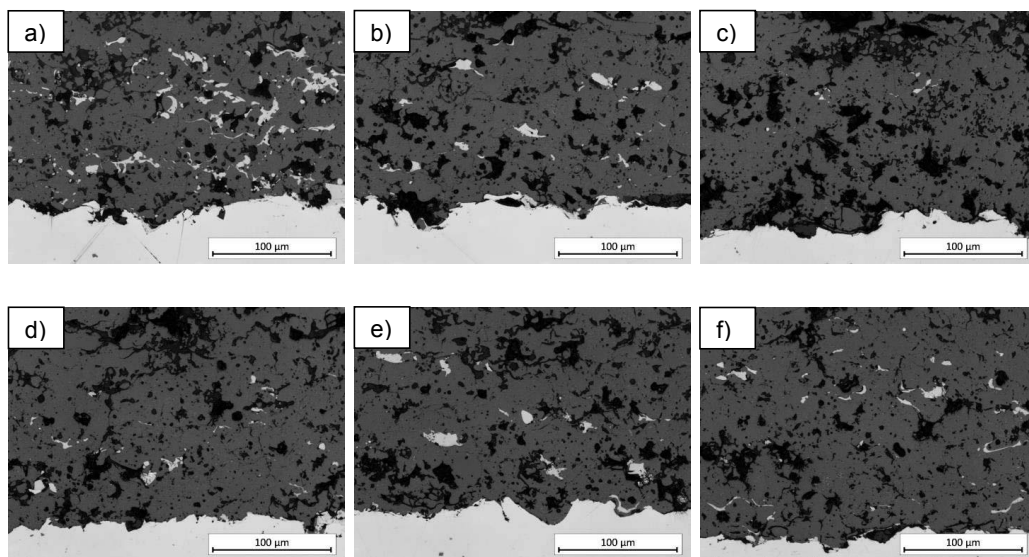


Abbildung 5.36: Aufnahmen des konfokalen Lasermikroskops von Schichten hergestellt mit Pulver I und hoher Injektionsrate von YSZ im Ausgangszustand (Kontrast leicht erhöht) a) 20 mm ID, 420 A, b) 40 mm ID, 420 A, c) 50 mm ID, 420 A, d) 40 mm ID, 420 A, Front und Rückseite gekühlt e) 40 mm ID, 420 A, ohne Probenkühlung f) 40 mm ID, 470 A.

Durch die Variation der Probenkühlung konnte der Einfluss der Substrattemperatur auf die Abscheidung der MoSi₂-Partikel gezeigt werden (Abbildung 5.36, d) und e)). Bei einer starken Kühlung, also einer niedrigen Substrattemperatur, verspritzten die Partikel beim Auftreffen auf das Substrat. Dadurch entstand die in Abbildung 5.36 d) gezeigte feine Partikelverteilung. Im Gegensatz dazu konnte dieses Verspritzen bei einer hohen Substrattemperatur, also bei einer

geringen Kühlung, minimiert werden [35, 152-155]. Dadurch kam es eher zur Abscheidung von großen, verformten Partikeln. Die Erhöhung der Stromstärke führte zu einer höheren Temperatur im Plasmagasstrahl und somit zu einem stärkeren Aufschmelzen der injizierten Partikel. Entsprechend war in der so hergestellten Schicht ein großer Anteil an stark deformierten und abgeflachten Partikeln zu finden (Abbildung 5.36, f). Eine Aussage über die Zusammensetzung der Partikel konnte nicht getroffen werden, da eine Analyse mittels REM im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich war.

Für jedes Parameterset wurde eine Probe am Institut für Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2) (Forschungszentrum Jülich GmbH) in Ar-Atmosphäre mit 4 % H₂ und 2 % H₂O wärmebehandelt. Die zweite Probe jedes Parametersets wurde ohne weitere Vorbehandlung im Ofen zyklert. Die Hochtemperaturphase wurde auf 2 Stunden bei 1100 °C festgelegt und die Niedrigtemperaturphase auf 15 Minuten bei Raumtemperatur. Die Lebensdauern der einzelnen Proben im Ofenzyklertest sind in Tabelle 5.14 angegeben.

Tabelle 5.14: Lebensdauern der Schichtsysteme hergestellt mit Pulver I mit und ohne Wärmebehandlung (WB)

Stromstärke [A]	Spritz- distanz [mm]	Injektions- distanz [mm]	YSZ- Förderrate [g/min]	Proben- kühlung	Porosität [%]	MoSi ₂ - Gehalt [%]	Lebensdauer [Zyklen]	
							Ohne WB	Mit WB
420	120	20	160	4 bar Front	17,5	9,0	16	10
420	120	30	81	4 bar Front	20,9	7,0	56	94
420	120	30	160	4 bar Front	21,2	4,7	150	104
420	120	35	160	4 bar Front	19,7	4,7	200	>340
420	120	40	160	4 bar Front	21	3,4	500	>320
420	120	45	160	4 bar Front	21,7	2,7	500	>130
420	120	50	81	4 bar Front	20,3	1,3	450	>360
420	120	50	160	4 bar Front	24,1	0,9	380	290
420	120	40	160	5 bar Front + Rückseite	21,9	3,3	>510	>70
420	120	40	160	keine	20,9	3	>510	>70
470	120	40	160	4 bar Front	16,7	2,9	440	>60

Die Lebensdauern, die in Tabelle 5.14 mit > angegeben sind, zeigten bis zu dieser Zyklenzahl keine sichtbare Schädigung und werden bis zum Versagen weiter zyklert. Da die Anzahl der gleichzeitig im Ofentest zyklerten Proben auf 11 begrenzt war, konnten einige der Proben im Zeitraum der Arbeit nicht zyklert werden. Die Zyklertungen werden jedoch auch nach Beendigung dieser Arbeit fortgesetzt.

Die Beurteilung der einzelnen Proben bezüglich ihrer Lebensdauer war nur möglich unter der Annahme, dass die erhaltenen Zyklenzahlen innerhalb der Lebensdauerstreuung, die für WDS typisch ist, lag, da für jede Bedingung (Spritzbedingungen in Kombination mit der gewählten Weiterbehandlung vor der Zyklertung) nur eine Probe zyklert wurde und keine Vergleichswerte ermittelt wurden. Bei einer Injektionsdistanz von 20 mm war die Zeit bis zum Versagen der Beschichtung mit der Lebensdauer der in Kapitel 5.5.1 diskutierten Schichten vergleichbar. Dies bedeutet, dass eine Reduzierung der MoSi₂-Menge in der Schicht nicht ausreichend war, um die kritische Volumenexpansion durch verfrühte Oxidation zu minimieren. Erst durch die Erhöhung der Injektionsdistanz auf 30 mm konnte die Lebensdauer erhöht werden, wobei bei dieser Injektionsdistanz eine Verringerung der Menge integrierter MoSi₂-Partikel eine weitere Erhöhung der Lebensdauer zur Folge hatte. Die mit einem Injektionsabstand von 30 mm hergestellte Schicht mit einem MoSi₂-Gehalt von 4,7 % zeigte eine ähnliche Lebensdauer wie das YSZ-Vergleichssystem. Die Schichten, die mit einer Injektionsdistanz hergestellt wurden, die größer als 35 mm war, hatten eine längere Lebensdauer als die Vergleichsschicht aus reinem YSZ. Eine genaue Aussage über den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Zyklertfähigkeit der Schichtsysteme war nicht möglich, da erst 4 dieser Schichten im Ofentest versagten. 2 der 11 Schichtsysteme wiesen nach 510 Zyklen keine sichtbaren Schäden auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Schichtsysteme eine eindeutige Verbesserung gegenüber den standardmäßig verwendeten YSZ-Schichten darstellen. Die Lebensdauer konnte bisher um circa 230 % gesteigert werden.

Nach dem Versagen der Schichtsysteme in der Ofenzyklertung sollen diese präpariert und analysiert werden. Erst nach der Analyse des Versagensmechanismus kann eine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, weshalb die Lebensdauer im Vergleich zu den YSZ-Schichten gesteigert werden konnte. Diese Untersuchungen sind bereits in der Vorbereitung und eine größere Messreihe zur Ermittlung der Lebensdauer von Schichtsystemen mit integriertem MoSi₂ ist innerhalb des SAMBA-Projektes geplant.

5.5.3 Zusammenfassung

Durch die Nutzung eines MoSi₂-Pulvers mit einem Massenanteil an 12 % Al und 2 % B ($d_{50} = 37 \mu\text{m}$) (Pulver H) konnte bereits mit nicht optimierten Beschichtungsparametern eine Schicht hergestellt werden, die im Vergleich zu einer Schicht, gefertigt mit MoSi₂ mit einem Massenanteil an 6 % Al und 2 % B, eine Verbesserung der Lebensdauer zeigte. Bedingt dadurch, dass die Beschichtungsparameter für dieses Pulver nicht optimiert wurden, trat während des Spritzens eine Zersetzung des MoSi₂ auf, durch die Mo-reiche Phasen an Stelle von MoSi₂ in die Schicht integriert wurden. Diese Mo-reichen Phasen hatten zusätzlich eine inhomogene Verteilung an Al zur Folge, wodurch viele der integrierten Partikel während der Wärmebehandlung nicht ausreichend mit Al₂O₃ ummantelt wurden. Die Schicht versagte

aufgrund einer hohen Volumenexpansion, die einerseits durch die Oxidation des MoSi_2 und andererseits durch die Bildung von monoklinen ZrO_2 ausgelöst wurde. Zur Bildung von monoklinem ZrO_2 kam, es aufgrund einer Reaktion zwischen MoO_3 und dem im YSZ enthaltenen Y_2O_3 , wodurch das YSZ destabilisiert wurde.

Zur Optimierung der Beschichtungsparameter wurde ein dreifach windgesichtetes Pulver ($d_{50} = 33 \mu\text{m}$) (Pulver I) verwendet. Die Injektionsdistanz wurde bis zu einem Maximum von 50 mm schrittweise erhöht. Zusätzlich wurde der Effekt der Substrattemperatur auf die Partikelabscheidung untersucht, indem Schichten mit starker Kühlung und ohne Kühlung der Probe hergestellt wurden. Die ohne eine vorherige Wärmebehandlung ofenzyklierten Proben zeigten bereits eine stark erhöhte Lebensdauer in Abhängigkeit von der Injektionsdistanz. So versagten Schichten, die mit einer geringeren Injektionsdistanz hergestellt wurden, früher. Dies konnte auf die Menge an integrierten Partikeln zurückgeführt werden, jedoch zeigten zwei Schichten mit demselben Gehalt an MoSi_2 , die bei unterschiedlichen Injektionsdistanzen gespritzt wurden, dass das Schichtsystem bei höheren Injektionsdistanzen eine längere Lebenszeit besaß. Zwei Schichtsysteme zeigten nach 510 Zyklen keine sichtbaren Schäden, was bedeutet, dass die Lebensdauer im Vergleich zum YSZ-Vergleichssystem bisher um circa 230 % gesteigert werden konnte. Eine Aussage über den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Lebensdauer konnte nicht getroffen werden, da bisher viele dieser Proben noch kein Versagen zeigten.

Die Analyse der zyklierten Proben wird derzeit vorbereitet, war jedoch im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die vielseitigen Untersuchungen zur Herstellung einer selbstheilenden Wärmedämmschicht für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen mit Temperaturwechselbeanspruchung über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS). Die Arbeiten wurden innerhalb eines von der Europäischen Union geförderten Projektes namens SAMBA (self-healing thermal barrier coatings) durchgeführt. Wärmedämmschichten werden z.B. in Gasturbinen genutzt, wodurch die auf die metallenen Turbinenschaufeln einwirkende Temperatur verringert werden kann. Aufgrund der Rissentwicklung in der Nähe der Grenzfläche zwischen Wärmedämmschicht und Haftvermittlerschicht kann es während des Betriebs zu einem Abplatzen der Wärmedämmschicht kommen. Dadurch sind die Turbinenschaufeln nicht mehr ausreichend vor Korrosion und ähnlichen Schädigungen geschützt. Bei einer selbstheilenden Wärmedämmschicht sollen diese Risse automatisch und während des Betriebs wieder verschlossen werden, wodurch ein Abplatzen der Schicht verhindert wird. Daraus ergibt sich eine längere Lebensdauer für die Turbinen, und die Wartungsintervalle können verlängert werden. Zusätzlich kann die Gaseinlasstemperatur in die Gasturbine erhöht werden, wodurch deren Effizienz gesteigert werden kann.

Der grundlegende Ansatz für die Entwicklung einer selbstheilenden Beschichtung besteht in der Integration von MoSi_2 in eine Wärmedämmschicht aus Yttriumoxid-teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ). Durch die Oxidation von MoSi_2 wird SiO_2 und MoO_3 gebildet. Während des Betriebes einer Gasturbine, liegt SiO_2 durch die hohen Temperaturen in einer fließfähigen Form vor, wohingegen MoO_3 in die Gasphase übergeht und aus der Schicht abdampft. Das in den Rissen gebildete SiO_2 kann anschließend mit dem ZrO_2 im YSZ reagieren und bildet ZrSiO_4 , wodurch der Riss geheilt, und eine erneute Rissbildung an derselben Stelle verhindert wird. Um eine vorzeitige Oxidation des MoSi_2 aufgrund der Sauerstoffpermeabilität der Wärmedämmschicht zu verhindern, sollen die integrierten MoSi_2 Partikel mit einer Al_2O_3 -Hülle ummantelt werden. Da die Schichtabscheidung im APS-Prozess mit einer Verformung der zuvor im Plasmagasstrahl aufgeschmolzenen Partikel einhergeht, ist eine Integration von bereits ummantelten Partikeln nicht möglich. Die Ummantelung soll deswegen in-situ in der Schicht über eine Wärmebehandlung gebildet werden.

Erste Versuche zeigten, dass die Herstellung einer YSZ- MoSi_2 -Schicht über die Nutzung eines Pulvergemisches nicht möglich war. Durch die hohen Energien wurde das MoSi_2 zersetzt und als reines Mo in der YSZ-Schicht abgeschieden. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass keine Oxidationsprodukte, wie zum Beispiel SiO_2 , MoO_3 oder Mo_5Si_3 , in den gebildeten Schichten detektiert werden konnten. Folglich war die Integration von reinem Mo in die Schicht darauf zurück zu führen, dass ein hoher Anteil des Si während des Spritzprozesses abdampfte und sich das MoSi_2 somit zersetzte.

Experimente zur Schichtherstellung aus MoSi_2 ohne den Zusatz von YSZ zeigten, dass MoSi_2 nur bei sehr geringen Plasmagastemperaturen abgeschieden wurde, wobei die Partikelgröße des verwendeten MoSi_2 -Pulvers aufgrund des Verhältnisses zwischen Volumen und Oberflächen einen großen Einfluss auf den Zersetzungsgrad besaß. So wurde bei Schichten, die aus feinem Pulver hergestellt wurden, eine höhere Menge an Zersetzungsprodukten detektiert, als in

Schichten, die mit größerem Pulver produziert wurden. Die Stromstärken, bei denen die Zersetzung des MoSi_2 nur in geringem Maß stattfand, waren so gering, dass die Plasmagastemperaturen nicht ausreichend wären, um YSZ ausreichend gut zu schmelzen, so dass es auf einem Substrat abgeschieden werden könnte. Folglich musste eine Verfahrenstechnik gefunden werden, mit der einerseits genügend Energie auf die YSZ-Partikel übertragen wurde, um diese aufzuschmelzen und andererseits MoSi_2 nicht so stark erhitzt wurde, dass es zu einem Abdampfen von Si kam.

Durch die Verschiebung des Injektionspunktes von MoSi_2 in axialer Richtung vom Plasmabrennerausgang war es möglich, trotz hoher Stromstärken und folglich hohen Plasmagastemperaturen, MoSi_2 -Schichten mit einem geringen Gehalt an Zersetzungsprodukten herzustellen. Der Plasmagasstrahl kühlt mit wachsender Entfernung vom Brennerausgang aufgrund von Verwirbelungen von Umgebungsluft und Abgabe von Wärme an die Umgebung selbst ab. Deswegen erfuhr ein später injiziertes Pulver eine geringere Energieeinwirkung als ein am Brennerausgang injiziertes Pulver. Der Einfluss der Injektionsdistanz konnte für ein grobes MoSi_2 -Pulver mittels eines Partikeldiagnostiksystems untersucht werden. Dabei wurde die Partikeltemperatur im Plasmagasstrahl für verschiedene Injektionsdistanzen gemessen. Diese Messungen zeigten, dass bei zu geringen Injektionsabständen eine Gasphase um die MoSi_2 -Partikel gebildet wurde, was auf eine Zersetzung des Materials schließen ließ. Bei zu hohen Injektionsdistanzen kam es zu einer unzureichenden Energieübertragung auf die Partikel, wodurch die Partikeltemperatur unterhalb der Schmelztemperatur lag, und die Teilchen nicht abgeschieden werden konnten. Die ideale Injektionsdistanz war jedoch abhängig vom verwendeten Pulver und dessen Partikelgröße.

Homogen gemischte YSZ- MoSi_2 -Schichten konnten durch die Injektion von YSZ am Brennerausgang und eine Injektion von reinem MoSi_2 mit Abstand vom Brennerausgang hergestellt werden. Um die selbsteheilenden Fähigkeiten dieser Schichten zu untersuchen, wurden die Schichten thermisch zyklert. Dabei zeigte sich, dass die Schichten bereits nach wenigen Zyklen vom Substrat abplatzten, da eine erhöhte Rissbildung in der YSZ- MoSi_2 -Schicht auftrat. Dieses Versagen konnte auf die frühzeitige Oxidation von MoSi_2 zurückgeführt werden, wobei das dabei entstehende MoO_3 mit dem Y des YSZ reagierte. Deshalb konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf die Erzeugung einer Al_2O_3 -Ummantelung als Schutzschicht um die MoSi_2 -Partikel.

Über die Doppelinjektion von 2 Pulvern an verschiedenen Injektionsorten wurden Mischschichten aus MoSi_2 und YSZ hergestellt. Im nächsten Schritt wurde die in-situ Ummantelung der integrierten Partikel untersucht. Dazu wurden verschiedene mit Al und B dotierte MoSi_2 -Pulver verwendet. Durch die Dotierung mit 6 % Al konnte für einige der in die YSZ-Matrix integrierten Partikel eine Al_2O_3 Schutzhülle gebildet werden, jedoch zeigten die Versuche ebenfalls die Empfindlichkeit des Systems. Bereits eine geringe Zersetzung des MoSi_2 führte dazu, dass durch die Phasenumwandlung von MoSi_2 in eine Mo-reichere Phase kein Al mehr in das entstehende Kristallgitter integriert werden konnte. Dadurch kam es zu einer inhomogenen Verteilung des Al in den Partikeln, die eine unvollständige Ummantelung der integrierten Teilchen zur Folge hatte. Zusätzlich entwich das gebildete gasförmige MoO_3 nicht aus der Schicht, sondern reagierte mit dem im YSZ enthaltenen Y_2O_3 . Dadurch wurde das YSZ

destabilisiert, was die Bildung von monoklinem ZrO_2 zur Folge hatte. Bei der Phasenumwandlung von der normalerweise im YSZ vorliegenden tetragonalen Phase in die monokline ZrO_2 -Phase kam es zu einer hohen Volumenexpansion. Zusätzlich wurde bei der Oxidation des MoSi_2 durch die Bildung von SiO_2 zusätzliches Volumen generiert. Beide Volumenexpansionen führten zu Spannungen in den Schichten, welche Risse induzierten. Da das gebildete monokline ZrO_2 spröde war, setzten sich Risse in diesem Material schnell fort und es kam zu einem Abplatzen der Schicht. Feine Partikel neigten dazu, einer frühzeitigen Oxidation des MoSi_2 zu unterliegen, da durch das geringere Volumen-Oberflächen-Verhältnis selbst bei hohem Al-Gehalt des Teilchens das Al-Reservoir schnell aufgebraucht war. Der Anteil an kleinen integrierten Partikeln sollte entsprechend möglichst gering sein. Die Al-Verteilung im Ausgangspulver und in den integrierten Partikeln war einer der ausschlaggebenden Parameter für die Herstellung von selbstheilenden Wärmedämmschichten.

Durch die Erhöhung des Massenanteils von Al im MoSi_2 von 6 % auf 12 % konnte die Lebensdauer der Schichten in der Zyklisierung bereits ohne Optimierung der Beschichtungsparameter gesteigert werden. Der Al-Gehalt in den integrierten Partikeln lag höher, und um viele der Teilchen wurde eine schützende Al_2O_3 Schicht gebildet. Ohne die Optimierung der Spritzbedingungen konnte jedoch die Zersetzung des MoSi_2 nicht verhindert werden, wodurch sich Mo-reiche Phasen bildeten und Bereiche entstanden, in denen kein Al enthalten war. Diese Partikel führten in der Zyklisierung zu einem Spannungsaufbau aufgrund der durch die Oxidation hervorgerufenen Volumenexpansion. Die Destabilisierung des YSZ durch die Reaktion zwischen MoO_3 und Y_2O_3 führt ebenfalls zum Spannungsaufbau und zusätzlich zur Versprödung des Materials.

Durch die zuvor ermittelten Versagensursachen konnten die Bedingungen für eine erfolgreiche Herstellung einer selbstheilenden Schicht definiert werden. Dabei waren besonders der Al-Gehalt und dessen homogene Verteilung in den Partikeln entscheidend. Jedoch war dies nicht nur vom Massenanteil im Ausgangspulver, sondern ebenso von der Zersetzung des MoSi_2 im Plasmagasstrahl abhängig. Entsprechend musste die Injektionsdistanz des MoSi_2 hoch genug gewählt werden, um ein Abdampfen von Si zu vermeiden. Zusätzlich sollten feine Partikelabscheidungen in der Schicht vermieden werden. Damit Spannungen, die durch die frühzeitige Oxidation von unzureichend ummantelten Partikeln induziert wurden, nicht zu einem Versagen der Schicht führten, sollte der Gehalt an MoSi_2 gering gehalten werden.

Schichten, die mit Beschichtungsparametern hergestellt wurden, bei denen die zuvor aufgelisteten Bedingungen erfüllt sein sollten, zeigten eine deutlich verbesserte Lebensdauer in der Zyklisierung als alle zuvor gefertigten Beschichtungen. Dabei besaßen Schichten, die bei einer geringen Injektionsdistanz beschichtet wurden, eine geringere Lebensdauer, als Schichten, bei denen eine hohe Injektionsdistanz verwendet wurde. Einige der produzierten Wärmedämmschichten konnten in der Ofenzyklisierung im Vergleich zu einer einfachen YSZ-Schicht mehr als dreimal so lange zyklisiert werden, ohne dass eine sichtbare Schädigung auftrat. Nach dem Versagen dieser Schichten sollen weiterführende Untersuchungen der Wärmedämmschichtsysteme durchgeführt werden, um den Versagensmechanismus zu identifizieren. Zusätzlich kann nach diesen Untersuchungen eine Aussage darüber getroffen

werden, weshalb die MoSi_2 -enthaltenden Schichten eine bessere Lebensdauer besitzen als reine YSZ-Schichten.

Innerhalb des SAMBA-Projektes sind weitere Experimente geplant, um die selbstheilenden Fähigkeiten von Wärmedämmschichtsystemen mit integriertem MoSi_2 zu beurteilen. So sollen mehrere Proben bis zum Versagen zyklert werden, um eine genauere Aussage über die Lebensdauer treffen zu können, wohingegen andere Proben nur für einen bestimmten Zeitraum zyklert werden, um sie anschließend auf mögliche geheilte Risse hin zu untersuchen. Nach diesen Untersuchungen kann beurteilt werden, ob die Produktion einer selbstheilenden Wärmedämmschicht entsprechend der vorliegenden Arbeit erfolgreich realisierbar ist.

7 Literaturverzeichnis

1. Kerkhoff, G., *Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten*. Dissertation, 2000, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
2. Lehmann, H., *Entwicklung neuer Wärmedämmschichten für thermisch hochbelastete Komponenten in Gasturbinen*. Dissertation, 2003, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
3. Miller, R.A., *Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions*. Journal of Thermal Spray Technology, 1997. **6**(1): p. 35-42.
4. Bose, S. and J. DeMasiMarcin, *Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney*. Journal of Thermal Spray Technology, 1997. **6**(1): p. 99-104.
5. Padture, N.P., M. Gell, and E.H. Jordan, *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications*. Science, 2002. **296**(5566): p. 280-284.
6. Leushake, U., *Design, Herstellung und Lebensdauer gradiert elektronenstrahlgedampfter Wärmedämmschichten im System Aluminiumoxid, Zirkonoxid*. Dissertation, 2001, RWTH Aachen University: Aachen.
7. Miller, R.A., *Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions*. Journal of Thermal Spray Technology. **6**(1): p. 35-42.
8. Stecura, S. and C.H. Leibert, *Thermal barrier coating for nickel and cobalt alloys - having nickel chromium aluminium yttrium bond layer and stabilised zirconia barrier*. Patent US4055705-A, 1976, Nat Aero & Space Admin (Usas-C).
9. Evans, A.G., et al., *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(5): p. 505-553.
10. Nordhorn, C., *Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen*. Dissertation, 2014, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
11. Keller, I., *Oxidationsverhalten von Wärmedämmschichten für Gasturbinenkomponenten*. Dissertation, 2013, RWTH Aachen University: Aachen.
12. Sloof, W.G., et al., *Crack healing in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings*, in *Self Healing Materials*, S.v.d. Zwaag and E. Brinkman, Editors. 2015, Pioneering Research in Netherlands p. 219–227.
13. Bach, F.-W., *Moderne Beschichtungsverfahren*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
14. Mathesius, H. and W. Krömmel, *Praxis des thermischen Spritzens : Anleitung für das Fachpersonal*. 2., aktual. Aufl. ed. Schweißtechnische Praxis. 2014, Düsseldorf: DVS Media.
15. Lugscheider, E. and F.-W. Bach, *Handbuch der thermischen Spritztechnik : Technologien, Werkstoffe, Fertigung*. Fachbuchreihe Schweißtechnik. 2002, Düsseldorf: DVS Verlag.
16. *Plasma spray process*. Advanced Coatings [cited 07.03. 2016]; Available from: <http://www.advanced-coating.com/english/spraying-plasma.htm>.
17. Zierhut, J., *Entwicklung von Diagnostikverfahren zur Optimierung von Plasmaspritzsystemen*. Dissertation, 2000, Univ. der Bundeswehr: München.
18. Fauchais, P.L., M.I. Boulos, and J.V.R. Heberlein, *Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part*. 2014, Boston, MA: Springer.
19. Schlegel, N., *Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen*. Dissertation, 2016, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
20. Wan, Y.P., et al., *Model and Powder Particle Heating, Melting, Resolidification, and Evaporation in Plasma Spraying Processes*. Journal of Heat Transfer, 1999. **121**(3): p. 691-699.
21. Fiszdon, J.K., *Melting of Powder Grains in a Plasma Flame*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979. **22**(5): p. 749-761.
22. Sayegh, N.N. and W.H. Gauvin, *Heat-Transfer to a Stationary Sphere in a Plasma Flame*. Aiche Journal, 1979. **25**(6): p. 1057-1064.

23. Vaßen, R., *Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*. Habilitation, 2004, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
24. Rezanka, S., *Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess : Untersuchung des Prozesses und der hergestellten Schichten*. Dissertation, 2015, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
25. Mauer, G., R. Vaßen, and D. Stöver, *Thin and Dense Ceramic Coatings by Plasma Spraying at Very Low Pressure*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1-2): p. 495-501.
26. Salhi, Z., et al., *Development of coating by thermal plasma spraying under very low-pressure condition < 1 mbar*. Vacuum, 2005. **77**(2): p. 145-150.
27. Lucas, K., *Thermodynamik die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. 2008, Berlin: Springer.
28. Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. 4., überarbeitete Auflage. ed. 2011, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
29. Choi, H.M., et al., *Effect of the thickness of plasma-sprayed coating on bond strength and thermal fatigue characteristics*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(24): p. 5895-5899.
30. Elsebaei, A., et al., *Comparison of In-Flight Particle Properties, Splat Formation, and Coating Microstructure for Regular and Nano-YSZ Powders*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1-2): p. 2-10.
31. Mauer, G., R. Vaßen, and D. Stöver, *Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity*. Surface & Coatings Technology, 2009. **204**(1-2): p. 172-179.
32. Fauchais, P., G. Montavon, and G. Bertrand, *From Powders to Thermally Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(1-2): p. 56-80.
33. Nicholls, J.R. and D.S. Rickerby, *Materials and Processes for High Temperature Surface Engineering*, in *Materials for High Temperature Power Generation and Process Plant Applications*, A. Strang, Editor. 2000, Maney Publishing for IOM3, the Institute of Materials, Minerals and Mining.
34. Vaßen, R., F. Träger, and D. Stöver, *Correlation between spraying conditions and microcrack density and their influence on thermal cycling life of thermal barrier coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(3): p. 396-404.
35. Bianchi, L., et al., *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*. Thin Solid Films, 1997. **305**(1-2): p. 35-47.
36. Amada, S., T. Ohyagi, and M. Haruyama, *Evaluation of splat profile for droplet impingement*. Surface & Coatings Technology, 1999. **115**(2-3): p. 184-192.
37. Chandra, S. and P. Fauchais, *Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **18**(2): p. 148-180.
38. Fauchais, P., et al., *Knowledge concerning splat formation: An invited review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2004. **13**(3): p. 337-360.
39. Fauchais, P., et al., *Plasma spray: Study of the coating generation*. Ceramics International, 1996. **22**(4): p. 295-303.
40. Tran, A.T.T., et al., *Influence of substrate surface conditions on the deposition and spreading of molten droplets*. Thin Solid Films, 2011. **519**(8): p. 2445-2456.
41. Yang, G.J., et al., *Critical bonding temperature for the splat bonding formation during plasma spraying of ceramic materials*. Surface & Coatings Technology, 2013. **235**: p. 841-847.
42. Fox, A.C. and T.W. Clyne, *Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings*. Surface & Coatings Technology, 2004. **184**(2-3): p. 311-321.

43. Ilavsky, J., J.K. Stalick, and J. Wallace, *Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing*. Journal of Thermal Spray Technology, 2001. **10**(3): p. 497-501.
44. Yoshimura, M., *Phase-Stability of Zirconia*. American Ceramic Society Bulletin, 1988. **67**(12): p. 1950-1955.
45. Langjahr, P.A., R. Oberacker, and M.J. Hoffmann, *Long-term behavior and application limits of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(6): p. 1301-1308.
46. Chevalier, J., et al., *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(9): p. 1901-1920.
47. Kountouros, P.N.W., *Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO₂-Keramiken*. Dissertation, 1993, MPI Stuttgart: Stuttgart.
48. Cipitria, A., I.O. Golosnoy, and T.W. Clyne, *A sintering model for plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings. Part II: Coatings bonded to a rigid substrate*. Acta Materialia, 2009. **57**(4): p. 993-1003.
49. Brandon, J.R. and R. Taylor, *Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys*. Surface and Coatings Technology, 1991. **46**(1): p. 75-90.
50. Brandon, J.R. and R. Taylor, *Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part II. Zirconia-ceria alloys*. Surface and Coatings Technology, 1991. **46**(1): p. 91-101.
51. VanValzah, J.R. and H.E. Eaton, *Cooling rate effects on the tetragonal to monoclinic phase transformation in aged plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia*. Surface and Coatings Technology, 1991. **46**(3): p. 289-300.
52. Viazzi, C., et al., *Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **452**(2): p. 377-383.
53. Raghavan, S., et al., *The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia*. Scripta Materialia, 1998. **39**(8): p. 1119-1125.
54. Klemens, P.G., *Phonon scattering by oxygen vacancies in ceramics*. Physica B, 1999. **263**: p. 102-104.
55. Kulkarni, A.A., et al., *Porosity-Thermal Conductivity Relationships in Plasma Sprayed Zirconia Coatings*, in *Thermal spray surface engineering via applied research proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference*, C.C. Berndt, Editor. 2001, ASM International Materials Park, OH. p. 1061-1066.
56. Dinwiddie, R.B., S.C. Beecher, and W.D. Porter. *The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma-sprayed and EB-PVD thermal barrier coatings*, In: *Proceedings of the 1996 International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition*. 1996. ASME.
57. Morrell, R., *Handbook of properties of technical and engineering ceramics Part 1*. 1989, London, U.K.: Her Majesty's Stationery Office. Start Page: 348.
58. Cruse, T.A., B.P. Johnsen, and A. Nagy, *Mechanical properties testing and results for thermal barrier coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 1997. **6**(1): p. 57-66.
59. Kucuk, A., et al., *Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **284**(1-2): p. 29-40.
60. Basu, D., C. Funke, and R.W. Steinbrech, *Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(12): p. 4643-4650.
61. Adams, J.W., R. Ruh, and K.S. Mazdizyasni, *Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(4): p. 903-908.
62. Paul, S., *Assessing Coating Reliability Through Pore Architecture Evaluation*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(4): p. 779-786.
63. Eaton, H.E. and R.C. Novak, *Sintering Studies of Plasma-Sprayed Zirconia*. Surface & Coatings Technology, 1987. **32**(1-4): p. 227-236.

64. Paul, S., et al., *Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(5-6): p. 798-803.
65. Vaßen, R., et al., *Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour*. Surface & Coatings Technology, 2001. **141**(2-3): p. 135-140.
66. Hindam, H. and D.P. Whittle, *Microstructure, Adhesion and Growth-Kinetics of Protective Scales on Metals and Alloys*. Oxidation of Metals, 1982. **18**(5-6): p. 245-284.
67. Sloof, W.G. and T.J. Nijdam, *On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings*. International Journal of Materials Research, 2009. **100**(10): p. 1318-1330.
68. El Kadir, H., et al., *Abnormal high growth rates of metastable aluminas on FeCrAl alloys*. Oxidation of Metals, 2005. **64**(1-2): p. 63-97.
69. Haynes, J.A., et al., *Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system*. Surface & Coatings Technology, 1996. **86**(1-3): p. 102-108.
70. Giggins, C.S. and F.S. Pettit, *Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000 Degrees and 1200 Degrees C*. Journal of the Electrochemical Society, 1971. **118**(11): p. 1782-8.
71. Puetz, P., et al., *Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air*. Surface & Coatings Technology, 2010. **205**(2): p. 647-657.
72. Toma, D., W. Brandl, and U. Koster, *The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings*. Oxidation of Metals, 2000. **53**(1-2): p. 125-137.
73. Anton, R., *Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschichtsystemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung*. Dissertation, 2003, RWTH Aachen University: Aachen.
74. Yuan, K., *Oxidation and Corrosion of New MCrAlX Coatings - Modelling and Experiments*. Dissertation, 2014, Linköping University, Division Engineering Materials, Department of Management and Engineering: Linköping.
75. Subanovic, M., *Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung*. Dissertation, 2009, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
76. Naumenko, D., et al., *Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bondcoats associated with the formation of the thermally grown oxide*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(7): p. 1687-1703.
77. Bürgel, R., *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik Lehr- und Übungsbuch Festigkeitslehre*. Vol. Band 1. 2005, Wiesbaden: Vieweg und Sohn.
78. Bradley, F., A.C.D. Chaklader, and A. Mitchell, *Thermal-Stress Fracture of Refractory Lining Components 1. Thermoelastic Analysis*. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 1987. **18**(2): p. 355-363.
79. Nordhorn, C., et al., *Probabilistic lifetime model for atmospherically plasma sprayed thermal barrier coating systems*. Mechanics of Materials, 2016. **93**: p. 199-208.
80. Stöver, D., et al. *New materials and processing concepts for high performance thermal barrier coatings*. in *International Gas Turbine Congress*. 2011. Osaka.
81. Amendola, V. and M. Meneghetti, *Self-healing at the nanoscale*. Nanoscale, 2009. **1**(1): p. 74-88.
82. Ghazali, H., L. Ye, and M.Q. Zhang, *Interlaminar fracture of CF/EP composite containing a dual-component microencapsulated self-healant*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2016. **82**: p. 226-234.
83. Haghayegh, M., S.M. Mirabedini, and H. Yeganeh, *Microcapsules containing multi-functional reactive isocyanate-terminated polyurethane prepolymer as a healing agent. Part 1: synthesis and optimization of reaction conditions*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(6): p. 3056-3068.
84. Blaiszik, B.J., et al., *Self-Healing Polymers and Composites*. Annual Review of Materials Research, 2010. **40**(1): p. 179-211.
85. Chen, H., et al., *A Rapidly Self-Healing Supramolecular Polymer Hydrogel with Photostimulated Room-Temperature Phosphorescence Responsiveness*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(51): p. 14149-14152.

86. Hager, M.D., et al., *Self-Healing Materials*. Advanced Materials, 2010. **22**(47): p. 5424-5430.
87. Castanie, S., et al., *Self-Healing Glassy Thin Coating for High-Temperature Applications*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(6): p. 4208-4215.
88. Kutelia, E.R., et al., *High-Temperature Self-Healing Metallic Coating: Concepts and First Results*. Proceedings of the Asme Fluids Engineering Division Summer Conference, Vol 1, Pts a-C. 2009, New York: Amer Soc Mechanical Engineers. p. 1191-1193.
89. Rebillat, F., *Advances in self-healing ceramic matrix composites*. Advances in Ceramic Matrix Composites, ed. I.M. Low. 2014, Cambridge: Woodhead Publ Ltd. 369-409.
90. Gao, J.F. and J.P. Suo, *Proposal of self-healing coatings for nuclear fusion applications*. Surface & Coatings Technology, 2010. **204**(23): p. 3876-3881.
91. Ouyang, T.Y., et al., *Effect of TiC self-healing coatings on the cyclic oxidation resistance and lifetime of thermal barrier coatings*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **656**: p. 992-1003.
92. Ouyang, T.Y., et al., *Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings*. Surface & Coatings Technology, 2016. **286**: p. 365-375.
93. Hass, D., *Self-healing environmental barrier coating for protecting silicon-based ceramic substrates in e.g. military gas turbine engines from e.g. cracks, has self-healing section for forming barrier coating upon exposure to oxidizing environment*. Patent WO2013188516-A1, 2013.
94. Sloof, W.G., *Self Healing in Coatings at High Temperatures*, in *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, S. VanderZwaag, Editor. 2007, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 309-321.
95. N.A.S.A., *Plasma-sprayed thermal barrier comprises layer of glass and zirconia - over coating of yttria-stabilised zirconia, glass is ternary eutectic of alumina, silica and calcia and melts to seal cracks*. Patent US7560926-N, 1990.
96. Zaplatynsk, I., *Thermal barrier coating with self-healing coating - made of outer ceramic layer contg. glass e.g. calcium aluminosilicate eutectic and inner ceramic layer*. Patent US7662684-N, 1991.
97. Sonoya, K. and S. Tobe, *Expanding of the fatigue life of thermal barrier coating by mixing MoSi₂ to thermal sprayed layer*, in *Fracture and Strength of Solids, Pts 1 and 2*, W. Hwang and K.S. Han, Editors. 2000, Trans Tech Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 909-914.
98. Kochubey, V. and W.G. Sloof, *Self healing mechanism in thermal barrier coatings*, in *Thermal spray crossing borders : ITSC 2008 - International Thermal Spray Conference & Exposition, Maastricht, The Netherlands, June 2 - 4, 2008 ; conference proceedings ; lectures and posters*. 2008. p. 456-459.
99. Derelioglu, Z., et al., *On the use of B-alloyed MoSi₂ particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(16): p. 4507-4511.
100. Carabat, A.L., S. van der Zwaag, and W.G. Sloof, *Creating a Protective Shell for Reactive MoSi₂ Particles in High-Temperature Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2015. **98**(8): p. 2609-2616.
101. Erfanmanesh, M., et al., *The effect of argon shielding gas at plasma spray process on the structure and properties of MoSi₂ coating*. Ceramics International, 2014. **40**(3): p. 4529-4533.
102. Sharif, A.A., *High-temperature oxidation of MoSi₂*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(4): p. 865-870.
103. Gokhale, A.B. and G.J. Abbaschian, *The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system*. Journal of Phase Equilibria, 1991. **12**(4): p. 493-498.
104. Yao, Z., J. Stiglich, and T.S. Sudarshan, *Molybdenum silicide based materials and their properties*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1999. **8**(3): p. 291-304.

105. Bundschuh, K. and M. Schutze, *Materials for temperatures above 1500 degrees C in oxidizing atmospheres Part I: Basic considerations on materials selection*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2001. **52**(3): p. 204-212.
106. Stoloff, N.S., C.T. Liu, and S.C. Deevi, *Emerging applications of intermetallics*. Intermetallics, 2000. **8**(9-11): p. 1313-1320.
107. Motojima, S., A. Fujimoto, and K. Sugiyama, *Molybdenum disilicide coating on steel and its oxidation resistance*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(1): p. 19-22.
108. Zhu, Q., et al., *Oxidation behavior of hot-pressed MoSi₂-TiC composite*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(2): p. 313-319.
109. Motojima, S., H. Yoshida, and K. Sugiyama, *Hardness and oxidation resistivity of MoSi₂*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(1): p. 23-24.
110. Kieback, B.F., W. Heider, and R. Scholl, *Silizide als Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen*, in *Pulvertechnologische Wege in die Zukunft*, H. Kolaska, Editor. 1995, DGM-Informationsgesellschaft Verlag: Oberursel. p. 251-273.
111. Bose, S., *Engineering Aspect of Creep Deformation of Molybdenum Disilicide*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1992. **155**(1-2): p. 217-225.
112. Jeng, Y.L. and E.J. Lavernia, *Processing of molybdenum disilicide*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(10): p. 2557-2571.
113. Ali, M. and M. Liwa, *Modification of parameters in mechanochemical synthesis to obtain α - and β -molybdenum disilicide*. Advanced Powder Technology, 2013. **24**(1): p. 183-189.
114. Chen, F., J. Xu, and Z. Hou, *In situ pressureless sintering of SiC/MoSi₂ composites*. Ceramics International, 2012. **38**(4): p. 2767-2772.
115. Rosales, I. and J.H. Schneibel, *Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si*. Intermetallics, 2000. **8**(8): p. 885-889.
116. Reisel, G., *Oxidationsverhalten hochgeschwindigkeitsflamngespritzter Schichten auf Basis von Molybdä siliziden* in *Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik*. Dissertation, 2003, Techn. Univ.: Chemnitz.
117. Chu, F., et al., *Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals*. Intermetallics, 1999. **7**(5): p. 611-620.
118. Vaßen, R., A. Stuke, and D. Stöver, *Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **18**(2): p. 181-186.
119. Bose, S. and R.J. Hecht, *Thermal-Properties of MoSi₂ and SiC Whisker-Reinforced MoSi₂*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(10): p. 2749-2752.
120. Imai, Y., M. Mukaida, and T. Tsunoda, *Comparison of density of states of transition metal disilicides and their related compounds systematically calculated by a first-principle pseudopotential method using plane-wave basis*. Intermetallics, 2000. **8**(4): p. 381-390.
121. Tiwari, R., H. Herman, and S. Sampath, *Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites*. Materials Science and Engineering: A, 1992. **155**(1-2): p. 95-100.
122. Fukumoto, M., T. Ueda, and I. Okane, *Gas permeability of plasma sprayed MoSi₂ coating*. Journal of Materials Science Letters, 1994. **13**(9): p. 656-657.
123. Fan, X., T. Ishigaki, and Y. Sato, *Phase formation in molybdenum disilicide powders during in-flight induction plasma treatment*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(05): p. 1315-1326.
124. Yao, D., W. Gong, and C. Zhou, *Development and oxidation resistance of air plasma sprayed Mo-Si-Al coating on an Nbss/Nb₅Si₃ in situ composite*. Corrosion Science, 2010. **52**(8): p. 2603-2611.
125. Wang, Y., et al., *Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying*. Applied Surface Science, 2013. **284**(0): p. 881-888.
126. Yan, J.H., S.W. Tang, and J.G. Xu, *Microstructure and oxidation behavior of Molybdenum disilicide coating prepared by air plasma sprayed*, in *Advanced Structural Materials*, Y.F. Han, et al., Editors. 2011, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 583-588.

127. Yan, J., et al., *Effect of Spraying Powders Size on the Microstructure, Bonding Strength, and Microhardness of MoSi₂ Coating Prepared by Air Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2014. **23**(6): p. 934-939.
128. Reisel, G., et al., *High temperature oxidation behavior of HVOF-sprayed unreinforced and reinforced molybdenum disilicide powders*. Surface and Coatings Technology, 2001. **146–147**(0): p. 19-26.
129. Perepezko, J.H. and R. Sakidja, *Extended Functionality of Environmentally-Resistant Mo-Si-B-Based Coatings*. JOM, 2013. **65**(2): p. 307-317.
130. Schneibel, J.H., et al., *Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition Mo–12Si–8.5B (at. %)*. Intermetallics, 2001. **9**(1): p. 25-31.
131. Tabaru, T., et al., *Effects of substitution of Al for Si on the lattice variations and thermal expansion of Mo(Si,Al)₂*. Intermetallics, 2004. **12**(1): p. 33-41.
132. Arvanitis, A., et al., *An experimental study of bonding and crystal structure modifications in MoSi₂ and MoSi₂+xAl (x=10 to 40 at% Al) via Auger parameter shifts and charge transfer calculations*. Acta Materialia, 2001. **49**(6): p. 1063-1078.
133. Liu, Y., G. Shao, and P. Tsakiroopoulos, *Thermodynamic reassessment of the Mo–Si and Al–Mo–Si systems*. Intermetallics, 2000. **8**(8): p. 953-962.
134. Ponweiser, N., et al., *Phase equilibria in the Al-Mo-Si system*. Intermetallics, 2011. **19**(3): p. 409-418.
135. Tabaru, T., et al., *Influences of Al content and secondary phase of Mo₅(Si,Al)₃ on the oxidation resistance of Al-rich Mo(Si,Al)₂-base composites*. Intermetallics, 2003. **11**(7): p. 721-733.
136. Hou, S.-x., et al., *Effect of alloying with Al on oxidation behavior of MoSi₂ coatings at 1100 °C*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(21): p. 4466-4470.
137. Ingemarsson, L., et al., *Oxidation behavior of a Mo(Si,Al)₂ composite at 900–1600 °C in dry air*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(4): p. 1511-1523.
138. Donachie, M.J. and S.J. Donachie, *Superalloys : a technical guide*. 2002, Metals Park, Ohio: ASM International.
139. Zimmermann, S., *Particle Shape Imaging (PSI) - eine innovative Methode der Partikeldiagnostik bei thermischen Beschichtungsverfahren*. Dissertation, 2007, Universität der Bundeswehr: München.
140. Mauer, G., R. Vaßen, and D. Stöver, *Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(3): p. 414-424.
141. Mauer, G., R. Vaßen, and D. Stöver, *Detection of melting temperatures and sources of errors using two-color pyrometry during in-flight measurements of atmospheric plasma-sprayed particles*. International Journal of Thermophysics, 2008. **29**(2): p. 764-786.
142. Firma Porotec. [cited 26.02. 2016]; Available from: http://www.porotec.de/porositaet/hq_porosimetrie.html.
143. Hogness, T.R., *The surface tensions and densities of liquid mercury, cadmium, zinc, lead, tin and bismuth*. Journal of the American Chemical Society, 1921. **43**: p. 1621-1628.
144. Hyvaluoma, J., et al., *Evaluation of a lattice-Boltzmann method for mercury intrusion porosimetry simulations*. Future Generation Computer Systems, 2004. **20**(6): p. 1003-1011.
145. Ebert, S.M., *Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten unter Thermozyklierung*. Dissertation, 2013, Forschungszentrum, Zentralbibliothek: Jülich.
146. Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*. 8., überarb. Aufl. ed. Studienbücher Chemie. 2015, Wiesbaden: Springer Spektrum.
147. Spieß, L., *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Studium. 2012: Vieweg & Teubner.
148. Schmidt, P.F., *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Kontakt und Studium, ed. W.J. Bartz. 1994, Renningen: Expert Verl.
149. *3D-Laserscan-Farbmikroskope, Modellreihe VK-9700 Generation II*. 2011, Keyence Corporation.

150. Traeger, F., et al., *Thermal cycling setup for testing thermal barrier coatings*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**(6): p. 429-+.
151. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*. Vol. Eighth Edition. 2013, Hoboken John Wiley & Sons, Inc.
152. Brossard, S., et al., *Study of the Splat Microstructure and the Effects of Substrate Heating on the Splat Formation for Ni-Cr Particles Plasma Sprayed onto Stainless Steel Substrates*. Journal of Thermal Spray Technology, 2010. **19**(5): p. 1100-1114.
153. Mostaghimi, J. and S. Chandra, *Splat formation in plasma-spray coating process*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(3): p. 441-445.
154. Sampath, S., et al., *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1999. **272**(1): p. 181-188.
155. Jiang, X., J. Matejcek, and S. Sampath, *Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part II: case study for molybdenum*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1999. **272**(1): p. 189-198.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) der Forschungszentrum Jülich GmbH während meiner Doktorandenzeit (2013-2016) angefertigt. Ich möchte mich auf diesem Weg bei allen Kolleginnen und Kollegen für ein gutes Arbeitsklima und die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Forschungsarbeiten selbstständig zu verfolgen und zu koordinieren. Durch stete konstruktive Diskussionen und wissenschaftliche Unterstützung hielt er mich an eigene Ideen einzubringen, was zu einem guten Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wim G. Sloof für die Übernahme des Zweitreferats und Prof. Dr.-Ing. Franz Peters für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ein großer Dank geht an Dr. Daniel Emil Mack, Dr. Georg Mauer und Dr. Robert Mücke für viele hilfreiche fachliche Gespräche und Denkanstöße. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Doris Sebold, Dr. Yoo Jung Sohn, Sigrid Schwartz-Lückge, Andrea Hilgers, Nicole Adels, Martin Tandler, Karl-Heinz Rauwald, Frank Vondahlen, Ralf Lauf, Frank Kurze, Volker Bader, Hiltrud Moitroux, Tobias Offermanns, Erhan Sucuoglu, Mark Kappertz, Rainer Kriescher und den Kollegen vom IEK-2 (Dr. Egbert Wessel und Dr. Daniel Grüner) für die hilfsbereite und kompetente Unterstützung, die zur Erlangung der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse geführt hat. Marianne Meyer, Vicky Rostin, Stefan Weitz, Marlene Pionke, Iris Schönnis-Vogel und Sandra Schädel möchte ich auf diesem Weg für die administrative Hilfe danken.

Ein weiteres Dankeschön richtet sich an meine ehemaligen und derzeitigen Bürokollegen Dr. Svenja Maria Ebert, Dr. Nadin Schlegel, Dr. Yoo Jung Sohn, Dr. Jennyfer Sierau, Nicole Lenssen und Hiltrud Moitroux, sowie meine ehemaligen und derzeitigen Doktorandenkollegen Dr. Stefan Rezanka, Dr. Emine Bakan, Jan Bergholz, Markus Mutter, Nikolas Grünwald und Panpan Wang für lebhafte und unterhaltsame Debatten rum um Arbeit und Privatleben.

Die Arbeit entstand im Rahmen des SAMBA Projektes. Ich danke den Projektpartnern der TU Delft, des IEK-2 (Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften) der Forschungszentrum Jülich GmbH, der University of Manchester, des Institut National Polytechnique de Toulouse, der Ricerca sul Sistema Energetico, der Alstom (Schweiz) AG, der GKN Aerospace Sweden AB und von Flame Spray Technology. Zusätzlich bedanke ich mich für die Finanzierung im Rahmen des European Union Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under Grant Agreement n° 309849.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie, meinem Mann Stefan und meinen Schwiegereltern für ihre bedingungslose Unterstützung, ihre große Geduld und ihr Verständnis. Vielen Dank.

Band / Volume 342

Long-Term Measurements of the Radiation Exposure of the Inhabitants of Radioactively Contaminated Regions of Belarus – The Korma Report II (1998 – 2015)

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 105 pp
ISBN: 978-3-95806-181-1

Band / Volume 343

Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle

V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-182-8

Band / Volume 344

Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention and release mechanisms in beryllium

M. Wensing (2016), 100 pp
ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345

Light Management by Intermediate Reflectors in Silicon-based Tandem Solar Cells

A. Hoffmann (2016), 199 pp
ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346

Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung

M. Engelbracht (2016), 190 pp
ISBN: 978-3-95806-189-7

Band / Volume 347

On model and measurement uncertainty in predicting land surface carbon fluxes

H. Post (2016), xviii, 135 pp
ISBN: 978-3-95806-190-3

Band / Volume 348

Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

M. Langemann (2016), I-III, 189, IV-XVIII pp
ISBN: 978-3-95806-192-7

Band / Volume 349

Modellbasierte Ansteuerung räumlich ausgedehnter Aktuator- und Sensornetzwerke in der Strömungsregelung

M. Dück (2016), XIII, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-193-4

Band / Volume 350

TRENDS 2015 – Transition to Renewable Energy Devices and Systems

ed. by D. Stolten and R. Peters (2016), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-195-8

Band / Volume 351

Dual Phase Oxygen Transport Membrane for Efficient Oxyfuel Combustion

M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352

Transport, co-transport, and retention of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media

M. Zhang (2016), VII, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353

Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg

C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers und A. Wahner (2016), IV, 93 pp

ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354

Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften

M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp

ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355

Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten

D. Koch (2016), X, 120 pp

ISBN: 978-3-95806-201-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 355
ISBN 978-3-95806-201-6

